

Mangan- Nickel- und Cobaltverbindungen als Konversionselektrodenmaterialien für Lithium-Ionen-Batterien

Vom Fachbereich
Material- und Geowissenschaft
der Technischen Universität Darmstadt
genehmigte

Dissertation

zur Erlangung des akademischen Grades
Doktor der Ingenieurwissenschaften (Dr.-Ing.)

vorgelegt von
Dipl.-Ing. Clemens Wall
geboren in Heidelberg

Tag der Einreichung: 20.12.2013
Tag der Disputation: 31.01.2014
Referenten: Prof. Dr.-Ing. Horst Hahn
Prof. Dr. Wolfgang Ensinger

Darmstadt 2014

Inhaltsverzeichnis

ABKÜRZUNGSVERZEICHNIS	III
SYMBOLVERZEICHNIS	V
1 EINLEITUNG UND MOTIVATION	1
2 THEORIE	3
2.1 AUFBAU UND FUNKTIONSPRINZIP VON BATTERIEN	3
2.1.1 Physikalische Grundlagen und Definitionen	5
2.1.2 Elektrodenmaterialien für Li-Batterien	8
2.1.2.1 Interkalationsmaterialien	8
2.1.2.2 Legierungsbildende Materialien	11
2.1.2.3 Konversionsmaterialien	12
2.1.2.3.1 Reaktionsmechanismus von Metallfluoriden mit Lithium	16
2.1.2.3.2 Reaktion von MnX Verbindungen mit Lithium	18
2.1.3 Elektrolyte	19
3 SYNTHESSEN	23
3.1 HOCHENERGIE-KUGELMAHLEN	23
3.2 SYNTHESE VON M/LiF/C NANOKOMPOSITEN DURCH PYROLYSE	31
3.3 SYNTHESE VON CoF ₂ /C NANOKOMPOSITEN DURCH REAKTIVE INTERKALATION	33
3.4 SYNTHESE VON MnX DURCH HARNSTOFF-GLAS-ROUTE UND SOLVOTHERMALSYNTHESE	34
4 ANALYTISCHE METHODEN	37
4.1 RÖNTGENDIFFRAKTOMETRIE	37
4.2 RAMAN SPEKTROSKOPIE	44
4.3 ELEKTRONENMIKROSKOPIE	48
4.4 OBERFLÄCHENBESTIMMUNG DURCH PHYSISORPTIONSMESSUNGEN	52
4.5 ELEMENTARANALYSE	56
4.6 LEITFÄHIGKEITSBESTIMMUNG VON NANOKOMPOSITEN	57
4.7 ELEKTROCHEMISCHE CHARAKTERISIERUNG	58
5 ERGEBNISSE UND DISKUSSION	63
5.1 SYNTHESE UND CHARAKTERISIERUNG VON NANOSKALIGEM LiF	63
5.1.1 Vermahlung in Planetenkugelmühle	68
5.1.1.1 Einfluss des Dispersionsmittels	68
5.1.1.2 Einfluss des Kugel zu Pulver Verhältnisses und der Kugelmasse	73
5.1.1.3 Einfluss der Kugelgröße und Mahldauer	76
5.1.2 Vermahlung in Shakermühle	81
5.2 SYNTHESE UND CHARAKTERISIERUNG VON KATHODEN-NANOKOMPOSITEN	84
5.2.1 MF ₂ /C Nanokomposite - Synthese durch Kugelmahlen	84
5.2.2 CoF ₂ /C Nanokomposit - Synthese durch reaktive Interkalation	97
5.2.3 CoF ₃ /C und CoF ₂ /LiF/C Nanokomposit	101
5.2.4 M/LiF/C Nanokomposite	106

5.2.4.1	Co/LiF/C Nanokomposite	106
5.2.4.1.1	Variation der Pyrolysetemperatur	106
5.2.4.1.2	Einfluss der LiF-Vermahlung	122
5.2.4.1.3	Homogenisierung der Cobaltocen/LiF-Mischung und Variation der Heizrate sowie Pyrolysezeit	124
5.2.4.1.4	Untersuchung der elektrochemischen Reaktion von Co/LiF/C Nanokompositen mit Lithium	132
5.2.4.2	Ni/LiF/C Nanokomposite	140
5.2.4.3	Mn/LiF/C Nanokomposit	146
5.3	CHARAKTERISIERUNG VON ANODEN-NANOKOMPOSITEN	148
5.3.1	Nanostrukturiertes $MnCO_3$	149
5.3.2	$MnN_{0,43}/C$ Nanokomposit	150
5.3.3	MnO/C Nanokomposit	153
5.3.4	$MnN_{0,43}-MnO/C$ Nanokomposit	153
ZUSAMMENFASSUNG UND AUSBLICK		157
LITERATURVERZEICHNIS		164
ANHANG		179
ERGÄNZENDE DATEN		180
EIGENE PUBLIKATIONEN		189
DANKSAGUNG		190
EIDESSTATTLICHE ERKLÄRUNG		191
LEBENS LAUF		192

Abkürzungsverzeichnis

B/P	Ball-to-powder ratio (Kugel zu Pulver Verhältnis)
BET	Brunauer-Emmet-Teller
BM	Kugelmahlen
chrg	Lade- (Subskript)
CNT	Carbon Nanotube (Kohlenstoff Nanoröhre)
CVD	Chemical Vapour Deposition (Chemische Gasphasen- abscheidung)
DEC	Diethylcarbonat
DFT	Dichtefunktionaltheorie
dischrg	Entlade- (Subskript)
DMC	Dimethylcarbonat
EC	Ethylencarbonat
EDX	Energy dispersive X-ray spectroscopy (Energie Dispersive Röntgenspektroskopie)
EMK	Elektromotorische Kraft
FWHM	Full width at half maximum (Halbwertsbreite)
HAADF-STEM	high angle annular dark field scanning transmission electron microscopy
<i>hdp</i>	Hexagonal dichteste Packung
HOPG	Highly oriented pyrolytic graphite
instr	instrumental (Subskript)
<i>kfz</i>	Kubisch flächenzentriert
LIB	Lithium-Ionen-Batterie
LIFAP	Lithiumfluoroalkylphosphat ($\text{LiPF}_3(\text{CF}_2\text{CF}_3)_3$)
m.-%	Massenprozent
mono	Monolage (Subskript)
MWCNT	Multi walled carbon nanotube
NCA	$\text{LiNi}_{0,8}\text{Co}_{0,15}\text{Al}_{0,05}\text{O}_2$
NCM	$\text{LiNi}_{0,33}\text{Co}_{0,33}\text{Mn}_{0,33}\text{O}_2$
Ni-Cd	Nickel-Cadmium
Ni-MH	Nickel-Metallhydrid
NMP	<i>n</i> -Methyl-2-pyrrolidon

NMR	Kernspinresonanzspektroskopie
obs	Beobachtet (Subskript)
PDF	Powder Diffraction File
PVDF-HFP	Polyvinylidendifluorid–Hexafluoropropylen Copolymer
RBM	Radial breathing modes
REM	Rasterelektronenmikroskop
SAED	Selected Area Electron Diffraction
SEI	Solid Electrolyte Interface
SWCNT	Single walled carbon nanotube
TEM	Transmissionselektronenmikroskop(ie)
WH	Williamson-Hall (Subskript)
WPPF	Whole Powder Pattern Fitting Methode
XRD	X-ray diffraction (Röntgendiffraktometrie)

Symbolverzeichnis

a	Aktivität
A	Querschnitts- oder Reflexfläche
A_N	Platzbedarf eines Gasmoleküls
B_D	Integrale Reflexverbreiterung durch kleine Kristallitgrößen
B_{instr}	Integrale Reflexverbreiterung durch instrumentale Einflüsse
B_{spec}	Integrale Reflexverbreiterung durch Probeneinflüsse
B_{str}	Integrale Reflexverbreiterung durch Mikrodehnungen
C	BET Konstante
c	Konzentration
C_s	Spezifische Kapazität
d	Netzebenenabstand
d_{BET}	BET-Partikeldurchmesser
D_{grav}	Gravimetrische Energiedichte
d_{REM}	REM-Partikeldurchmesser
D_s	Größe kohärent streuender Domänen
D_{vol}	Volumetrische Energiedichte
E_0	Standardelektrodenpotential
E_K	Klemmenspannung
E_{kond}	Kondensationswärme
E_1	Adsorptionswärme der ersten Schicht
F	Faraday Konstante
G	Gaußfunktion
G_0	Freie Reaktionsenthalpie bei Standardbedingungen
H	Halbwertsbreite
h	Reflexhöhe
I	Strom
K	Scherrerkonstante
L	Lorentzfunktion
M	Molare Masse; Kennzeichnung bei Vermischung im Mörser
N_A	Avogadrokonstante
n	Anzahl der Ladungsträger
P	Druck

P_0	Sättigungsdampfdruck
pV	Pseudo-Voigt Funktion
R	Universelle Gaskonstante
R_{el}	Elektrischer Widerstand
T	Temperatur
t	Zeit
U	Spannung
V	Volumen
W_{el}	Elektrische Arbeit
w_n	Wichtungsparmeter
$y_{n,c}$	Berechnete Intenistät
$y_{n,o}$	Beobachtete Intenistät
ρ	Dichte
Φ	Gleichgewichtspotential
α	Langmuir-Konstante
γ	Oberflächenenergie
η	Überspannung
η_{coul}	Coulomb'sche Effizienz
λ	Wellenlänge
θ	Braggwinkel; Bedeckungsgrad
σ	Standardabweichung
σ_{el}	Leitfähigkeit

1 Einleitung und Motivation

Die Bedeutung von Lithium-Ionen-Batterien (LIB) als Energiespeichermedium in portablen Geräten und Bereichen der Elektromobilität ist seit der Markteinführung im Jahre 1991 durch Sony stetig gestiegen [1,2]. Marktstudien sagen auch für die Zukunft ein enormes Wachstum des Marktes für Batterien dieses Funktionsprinzips voraus. So soll nach einer aktuellen Studie bis 2015 das Marktvolumen für Lithium-Ionen Akkus für PKWs von aktuell 1,5 auf 9 Milliarden US-Dollar anwachsen. Je nach Szenario wird für das Jahr 2020 ein Marktvolumen von mehr als 50 Milliarden US-Dollar prognostiziert [3]. Für eine Vielzahl von Anwendungen, wie portable Elektronik und Elektromobilität, sind hohe gravimetrische und volumetrische Energie- und Leistungsdichten von besonderer Bedeutung. Der weitverbreitete Einsatz von Lithium Ionen Batterien lässt sich unter anderem mit der höheren Leistungsfähigkeit, die diese Technologie in diesem Bereich gegenüber anderen Batteriesystemen bietet, erklären. Wie in Abbildung 1 dargestellt, liegen die mit LIB erreichten Energiedichten schon heute wesentlich höher, als die mit anderen Batteriesystemen wie Blei-Säure (Lead-Acid), Nickel-Cadmium (Ni-Cd) und Nickel-Metallhydrid (Ni-MH) Akkumulatoren erzielen.

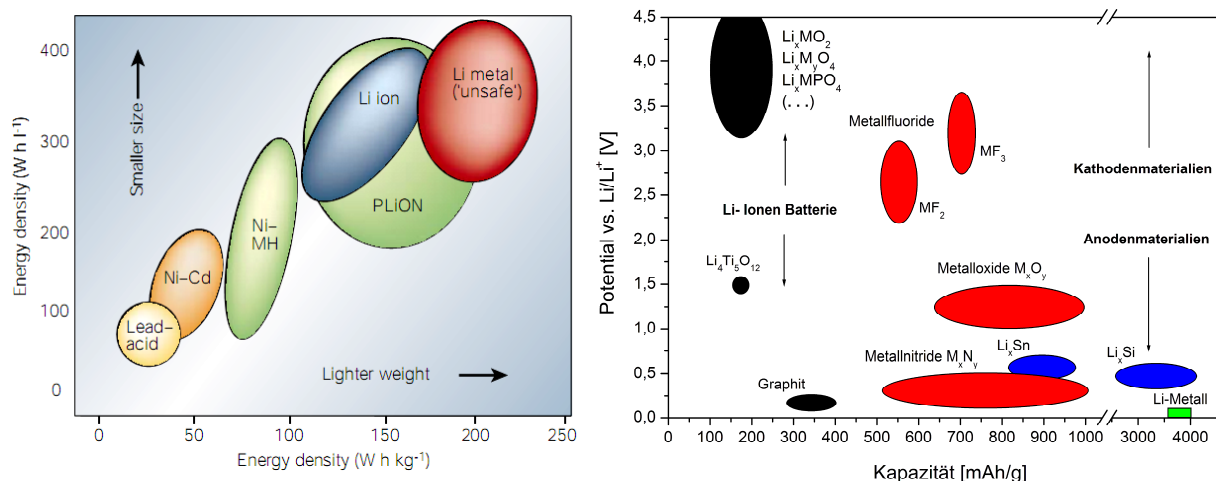


Abbildung 1: Links: Gravimetrische und volumetrische Energiedichte unterschiedlicher Batteriesysteme [4]. Rechts: Kapazität und Potential gegenüber Li/Li⁺ von Elektrodenmaterialien welche mit Li in Interkalations- (schwarz), Konversions- (rot) oder Legierungsreaktionen (blau) reagieren (nach [4], ergänzt durch [5,6]. „M“ bezeichnet ein oder mehrere Übergangsmetalle).

Darüber hinaus ist das Entwicklungspotential von lithiumbasierten Batterien bei weitem noch nicht ausgeschöpft. Durch Einsatz neuartiger Elektrodenmaterialien, anstelle der in kommerziellen LIB eingesetzten Interkalationsmaterialien, lässt sich die Energiedichte von LIB teilweise deutlich steigern. Bei Interkalationsmaterialien wird Lithium durch Einlagerung

(Interkalation) in ein Wirtsgitter gespeichert. Dabei ist die Speicherkapazität durch die Anzahl der freien Plätze im Wirtsgitter eingeschränkt. Durch Ausnutzung anderer Reaktionsmechanismen, wie beispielsweise Legierungsbildung oder sogenannter Konversionsreaktionen, kann wesentlich mehr Lithium in den Elektroden gespeichert werden (vgl. Abbildung 1).

Konversionsmaterialien sind Verbindungen, bei denen die Reaktion mit Lithium unter Ausbildung eines mehrphasigen Gefüges abläuft. Wie in Abbildung 1 dargestellt, liegen die Kapazitäten der auf Kathodenseite einsetzbaren zwei- und dreiwertigen Übergangsmetallfluoride mit etwa 500 bis 700 mAh/g deutlich über denen, der in kommerziellen Batterien verwendeten Interkalationsmaterialien Li_xMO_2 , Li_xMPO_4 und Li_xMO_4 . Auch die als Anoden geeigneten Übergangsmetalloxide und -nitride zeigen Kapazitäten im Bereich von 500 bis 1200 mAh/g und damit ein Mehrfaches der Kapazität von kommerziellen Anodenmaterialien wie Graphit oder $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ (376 bzw. 175 mAh/g). Bei den legierungsbildenden Materialien wie Sn oder Si werden teilweise noch höhere Kapazitäten beobachtet, allerdings geht die Legierungsbildung mit einer sehr großen Volumenänderung einher, was die Herstellung zyklenstabiler Elektroden erheblich erschwert [7].

Nach dem aktuellen Stand der Technik lassen sich die theoretischen Kapazitäten von Konversionsmaterialien aufgrund kinetischer Hemmungen oft nur bei sehr geringen Zyklerraten und/oder erhöhter Temperatur erreichen. Außerdem sinkt in den meisten Fällen die Kapazität während der Zyklierung schnell ab. Dies lässt sich dadurch erklären, dass der Ablauf der Konversionsreaktion die Neubildung von räumlich separierten Phasen sowie die Bindungstrennung zwischen Metall und Anion einschließt. Die dabei stattfindende Volumenänderung, gepaart mit der Neubildung von Grenzflächen, kann zum Verlust der elektrischen Kontaktierung von Teilen des Elektrodenmaterials und einer Kapazitätsverminderung beim Zyklieren führen. Diese Problematik wird bei manchen Konversionsmaterialien wie beispielsweise den Übergangsmetallfluoriden dadurch verstärkt, dass diese sehr schlechte elektrische Leiter sind. Diese Materialien sind nur dann elektrochemisch aktiv, wenn sie in Abmessungen von wenigen Nanometern und in elektrisch leitfähige Matrizen eingebettet vorliegen. Dies macht die Synthese von im Nanometermaßstab strukturierten Gefügen, sogenannten Nanokompositen, notwendig, um sie als Elektrodenmaterialien einsetzen zu können. Die Reduktion der Partikelgröße auf wenige Nanometer verbessert dabei die Reaktivität durch Oberflächenvergrößerung, Reduktion von Diffusionswegen sowie durch Begünstigung von Tunnelprozessen von Elektronen [8,9].

Bei Metallfluorid-Kohlenstoff (MF/C) Nanokompositen, die mittels Kugelmahlen hergestellt wurden, konnte bei niedrigen Strömen zwar die theoretische Kapazität erreicht werden, allerdings sank diese während der Zyklierung schnell ab [8,10,11]. Durch reaktive Interkalation von FeF_2 in graphitische Strukturen konnten in unserer Arbeitsgruppe FeF_2/C Nanokomposite hergestellt werden, welche eine deutlich verbesserte Zyklenstabilität zeigen [12].

Die Synthese des lithiierten Zustandes von Metallfluorid Elektroden (Übergangsmetall M und LiF) ist nötig, wenn diese mit den in Batterien üblicherweise eingesetzten, lithiumfreien Anodenmaterialien kombiniert werden sollen. Für das Eisenfluoridsystem wurde dies durch Pyrolyse von LiF/Ferrocen Mischungen realisiert. Die so hergestellten Fe/LiF/C Nanokomposite weisen eine für Metallfluorid-Konversionsmaterialien bis dato nicht erreichte Zyklenstabilität auf [13,14].

Die Reaktion von Ni-, Co- und Mn-Fluoriden mit Li führt zu ähnlich hohen theoretischen Kapazitäten wie die des Eisenfluorids, was diese ebenfalls potentiell interessant für technische Anwendungen macht. Bisher sind diese Materialien jedoch noch sehr wenig untersucht. In dieser Arbeit wurden Nanokomposite dieser Fluoride durch Kugelmahlen mit Graphit und anderer, kürzlich am Eisenfluoridsystem getesteter Synthesemethoden hergestellt und charakterisiert (Abschnitt 5.2). Das im Pyrolyseprozess eingesetzte LiF wurde durch Kugelmahlen in Nanopartikel zerkleinert. Da bisher keine systematischen Studien zum Kugelmahlen von Fluoriden vorliegen, wurde dieser Prozessschritt näher untersucht und hinsichtlich der Verwendung des LiF als Ausgangsstoff für die Pyrolyse optimiert (Abschnitt 5.1).

Für den Einsatz als Anodenmaterialien eignen sich aus der Gruppe der Konversionsmaterialien Übergangsmetallverbindungen mit weniger elektronegativen Anionen, wie O^{2-} , N^{3-} , P^{3-} oder CO_3^{2-} . In dieser Arbeit wurden mittels einer Harnstoff-Glas-Route beziehungsweise Solvothermalsynthese synthetisierte, teilweise in Graphithüllen verkapselte, MnCO_3 , $\text{MnN}_{0,43}$ und MnO Nanopartikel als Anodenmaterialien getestet. Dabei wurden die elektrochemischen Eigenschaften dieser Materialien bei der Reaktion mit Lithium untersucht (Abschnitt 5.3).

2 Theorie

2.1 Aufbau und Funktionsprinzip von Batterien

Der Begriff „Batterie“ bezeichnet im ursprünglichen Sinne mehrere galvanische Zellen, welche in Serie geschaltet und in einem Gehäuse untergebracht sind. Allerdings hat es sich gerade im angelsächsischen Sprachgebrauch eingebürgert, auch Einzelzellen als Batterien zu bezeichnen. Daher wird im Folgenden auch hier auf diese Bezeichnung zurückgegriffen.

Eine Batterie ermöglicht die Umwandlung von chemischer in elektrische Energie mittels räumlich getrennter, über einen Elektrolyten und externen Stromkreis gekoppelter, Oxidations- und Reduktionsreaktionen an den Elektroden. Die Gesamtreaktion der Entladung muss thermodynamisch erlaubt sein und spontan ablaufen, was mit einer Abnahme der freien Enthalpie des Gesamtsystems verbunden ist ($\Delta G_R < 0$). In Abbildung 2 ist das Funktionsprinzip einer Batterie am Beispiel der Oxidation von Zn und Reduktion von Cu in einem sogenannten Daniell-Element dargestellt. Beim Entladen der Batterie werden durch die Oxidationsreaktion an der Anode Elektronen frei, welche über einen externen Stromkreis zur Kathode geführt werden, wo sie an einer Reduktionsreaktion an der Elektrodenoberfläche teilnehmen. Der für den Ladungsausgleich notwendige Ladungstransport innerhalb der Batterie verläuft über einen Ionenstrom in einem elektrisch nicht leitfähigen Elektrolyten.

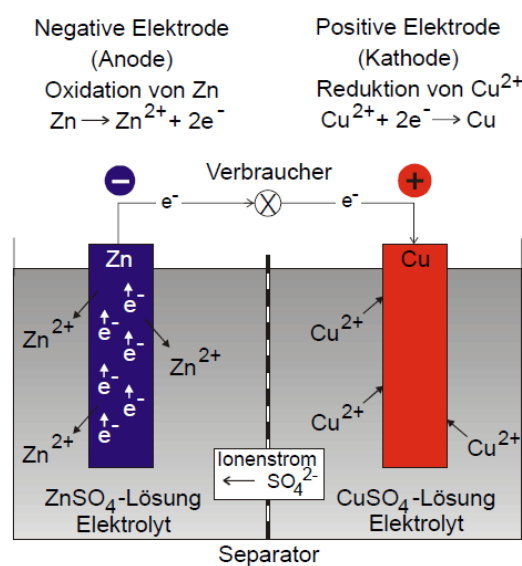


Abbildung 2: Redoxreaktion innerhalb einer Batterie am Beispiel eines Zn-Cu („Daniell-“) Elements [15].

Verläuft die Redoxreaktion in einer Batterie irreversibel, lässt sich diese nicht wieder aufladen und wird als Primärbatterie bezeichnet. Ist die Reaktion reversibel und lässt sich durch Zufuhr elektrischer Energie umkehren, spricht man von Sekundärbatterien oder Akkumulatoren.

Der Definition nach werden Elektroden, an denen Oxidationsreaktionen ablaufen, als Anoden und die, an denen Stoffe reduziert werden, als Kathoden bezeichnet. Bei Sekundärbatterien hat es sich durchgesetzt, die positive Elektrode als Kathode und die negative als Anode zu bezeichnen, obwohl sich die Reaktionsrichtung beim Laden umkehrt.

In kommerziellen Akkumulatoren werden die Elektrodenmaterialien als Schichten von 50-100 μm auf metallische Folien, den Stromableitern, aufgebracht [16]. Wie in Abbildung 3 dargestellt, werden die mit Anoden- beziehungsweise Kathodenmaterial beschichteten Folien mit einem dazwischen eingebrachten Separator entweder aufgewickelt oder in Schichten aufeinandergelegt und in ein Gehäuse eingebaut.

Der Separator besteht typischerweise aus mikroporösen Polyolefinen (z.B. Polyethylen oder Polypropylen), keramischen Verbindungen oder Fiberglas. Er hat die Aufgabe, einen Kurzschluss zwischen den beiden Elektroden zu verhindern. Aus diesem Grund darf er nicht elektrisch leitfähig sein [17]. Um die ionische Leitfähigkeit innerhalb der Batterie herzustellen, wird der Separator mit einem flüssigen Elektrolyten getränkt. Bisweilen kommen in Batterien auch Festkörperelektrolyte zum Einsatz. In diesem Fall erübrigt sich die Verwendung eines zusätzlichen Separators [18].

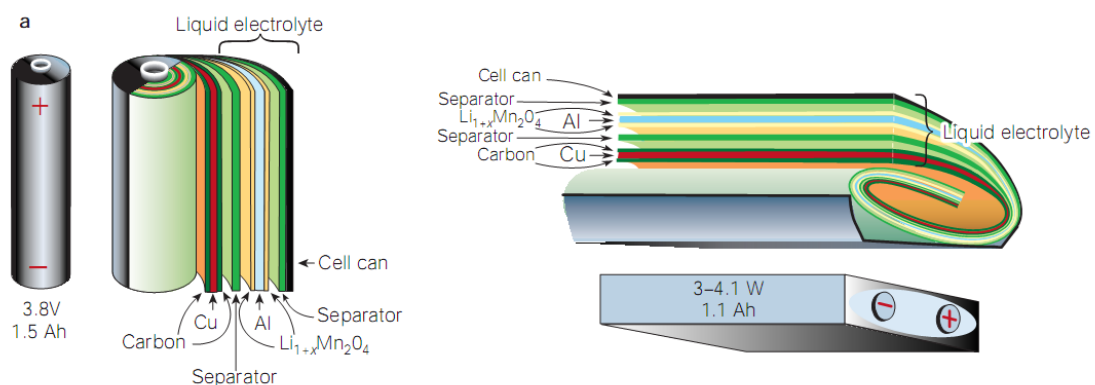


Abbildung 3: Aufbau einer zylindrischen (links) und einer prismatischen Li-Ionen Batterie (rechts) mit Kohlenstoff (Carbon) Anode, $\text{Li}_{1-x}\text{Mn}_2\text{O}_4$ Kathode, Flüssigelektrolyt (Liquid electrolyte) Cu und Al Stromableitern und Gehäuse (Cell can) [4].

2.1.1 Physikalische Grundlagen und Definitionen

Die elektrische Arbeit W_{el} , welche Elektronen in dem an eine Batterie angeschlossenen externen Stromkreis leisten können, kann nach dem Energieerhaltungssatz aus der Änderung der freien Reaktionsenthalpie ΔG_0 , beim Ablauf der Redoxreaktion an den Elektroden, berechnet werden:

$$\Delta G_0 = -W_{el} \quad (1)$$

W_{el} entspricht der bei der Reaktion entlang der Potentialdifferenz E_0 zwischen den Elektroden übertragenen Ladungsmenge $n \cdot F$, wobei n die Anzahl der ausgetauschten Elektronen und F die Faradaykonstante ist.

$$W_{el} = n \cdot F \cdot E_0 \quad (2)$$

Wird dies in Gl. (1) eingesetzt erhält man für die Potentialdifferenz:

$$E_0 = -\frac{\Delta G_0}{n \cdot F} [V] \quad (3)$$

Diese Potentialdifferenz wird als Elektromotorische Kraft (EMK) bezeichnet. Sie stellt den theoretischen Wert der Spannung eines galvanischen Elements bei Standardbedingungen und vollständiger Reversibilität dar.

Die Nernst'sche Gleichung beschreibt den Einfluss von Temperatur (T) und Aktivitäten (a) beziehungsweise Konzentrationen (c) der oxidierten, beziehungsweise reduzierten Reaktanden auf die EMK:

$$E = E_0 + \frac{RT}{nF} \ln \left(\frac{a_{ox}}{a_{red}} \right) \approx E_0 + \frac{RT}{nF} \ln \left(\frac{c_{ox}}{c_{red}} \right) \quad (4)$$

Unter Stromfluss führen der elektrische Widerstand der Zellkomponenten, kinetische Hemmung von Redox- und Ladungstransferreaktionen an den Elektroden und kinetische Limitierung des Massentransports zu Überspannungen η . Durch diese wird beim Entladen die

Klemmenspannung E_K der Batterie reduziert und beim Laden erhöht, wodurch ein Wirkungsgradverlust eintritt:

$$E_K = E \pm |\eta| \quad (5)$$

Die Überspannungen sind generell abhängig vom Ladezustand und der Höhe des Lade- und Entladestroms [19].

Die spezifische Kapazität C_s eines Elektrodenmaterials leitet sich aus dem Faraday'schen Gesetz ab. Sie gibt die elektrische Ladung $n \cdot F$ an, die beim Umsatz eines Stoffes mit der molaren Masse M in einer Redox-Reaktion übertragen wird:

$$C_s = \frac{n \cdot F}{3,6 \cdot M} [Ah \cdot kg^{-1}] \quad (6)$$

Die Energie, die in einer Batterie maximal gespeichert werden kann, berechnet sich aus der Klemmenspannung und der theoretischen spezifischen Kapazität. Wird sie auf das molare Gewicht M oder das molare Volumen V_m des Elektrodenmaterials bezogen, erhält man die gravimetrische und volumetrische Energiedichte D_{grav} beziehungsweise D_{vol} :

$$D_{grav} = E_k \cdot C_s = \frac{\Delta G_r}{3,6 \cdot M} [Wh \cdot kg^{-1}] \quad (7)$$

$$D_{vol} = \frac{\Delta G_r}{3,6 \cdot V_m} [Wh \cdot l^{-1}] \quad (8)$$

Mittels der C-Rate wird der Lade- beziehungsweise Entladestrom relativ zur theoretischen Kapazität einer Batterie oder eines Elektrodenmaterials angegeben:

$$C - Rate = \frac{I}{C} [h^{-1}] \quad (9)$$

Die C-Rate gibt an, wie oft eine Batterie beziehungsweise ein Elektrodenmaterial mit der Kapazität C bei einem Strom I in einer Stunde vollständig be- beziehungsweise entladen wird. Mit steigender C-Rate kommt es aufgrund kinetischer Limitierungen zu einer Verringerung der Kapazität sowie der mittleren Entladespannung.

Die Coulomb'sche Effizienz η_{coul} gibt an, welcher Prozentsatz der Ladungsträger, die beim Laden in die Batterie eingebracht werden, ihr beim Entladen wieder entnommen werden kann. Sie kann aus der Lade- und Entladekapazität C_{chrg} beziehungsweise C_{dischrg} berechnet werden:

$$\eta_{\text{coul}} = 100 \cdot \frac{C_{\text{dischrg}}}{C_{\text{chrg}}} [\%] \quad (10)$$

Die Coulomb'sche Effizienz stellt ein Maß für die Reversibilität der elektrochemischen Prozesse in einer Batterie dar. Sie wird beispielsweise durch Nebenreaktionen mit dem Elektrolyten, aber auch durch Degradation des Elektrodenmaterials innerhalb eines Lade- Entladezyklus verringert [20].

2.1.2 Elektrodenmaterialien für Li-Batterien

Lithium bietet sich als Material für die negative Elektrode an, da es in der elektrochemischen Spannungsreihe das elektropositivste und gleichzeitig ein sehr leichtes Element ist. Dies hat zur Folge, dass sich mit Lithium, in Kombination mit einem geeigneten Kathodenmaterial, sowohl hohe Zellspannungen als auch hohe spezifische gravimetrische Kapazitäten erreichen lassen [4]. Aus Sicherheitsaspekten werden metallische Lithium-Anoden kommerziell jedoch ausschließlich in Primärbatterien verwendet, da die bei der Zyklierung auftretenden dendritischen und filamentartigen Li-Abscheidungen zu einem Zellkurzschluss führen können [21]. Daher werden auf Anodenseite in Sekundärbatterien stattdessen Li-Verbindungen eingesetzt. Sowohl die auf Anoden- als auch die auf Kathodenseite als Elektrodenmaterialien eingesetzten Verbindungen können nach der Art, der bei Lithium Ein- und Ausbau ablaufenden Reaktionen, klassifiziert werden. Im Folgenden werden Interkalationsmaterialien, legierungsbildende Materialien und Konversionsmaterialien beschrieben.

2.1.2.1 Interkalationsmaterialien

In kommerziellen sekundären Li-Batterien werden nahezu ausschließlich sogenannte Interkalationsmaterialien als Elektrodenmaterialien eingesetzt. Bei diesen Materialien können Lithiumionen in die Kristallstruktur einlagert („interkaliert“) werden. Die strukturelle Integrität der Kristallstruktur des Wirtsgitters bleibt bei Lithium Ein- beziehungsweise Auslagerung, bis auf eine Volumenänderung im Bereich von wenigen Prozent, erhalten [22–24]. Während dies einerseits das Erreichen guter Zyklenstabilitäten ermöglicht, ist gleichzeitig die theoretische Kapazität durch die maximal mögliche Menge an Li, die in das Wirtsgitter eingelagert werden kann ohne dass dessen Struktur instabil wird, limitiert [5].

Batterien mit solchen Elektrodenmaterialien werden als Lithium-Ionen-Batterien (LIB) bezeichnet, da das Lithium in ihnen ionisch und nicht metallisch vorliegt. Wie in Abbildung 4 schematisch dargestellt, werden beim Entladen Li-Ionen aus der Anode extrahiert und in die Gitterstruktur des Kathodenmaterials eingelagert; beim Laden kehrt sich der Prozess um.

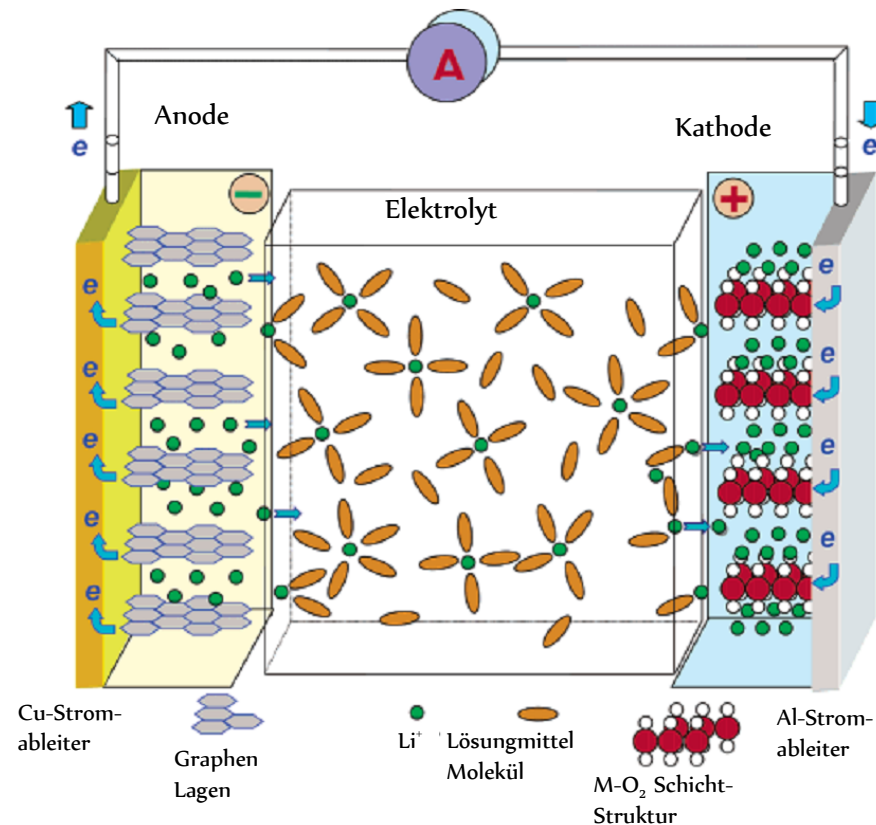


Abbildung 4: Schematische Darstellung des Entladevorgangs bei einer Li-Ionen Batterie ([25], modifiziert).

Als Anodenmaterial wird in kommerziellen Batterien üblicherweise Graphit eingesetzt, in welchem beim Laden Li-Ionen zwischen die Graphenschichten interkaliert werden [26,27]. Die Reaktionsgleichung für diese Reaktion lautet:



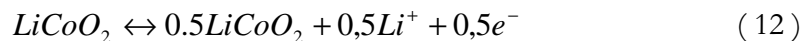
Diese Reaktion ergibt eine spezifische Kapazität von 372 mAh/g [28]. Das niedrige Reaktionspotential dieser Reaktion ($< 1 \text{ V vs. Li/Li}^+$) ermöglicht hohe Energiedichten der Gesamtbatterie. Eine stabile Zyklierung von Graphitanoden ist jedoch nur in geeigneten Elektrolyten möglich, in denen die Elektrodenoberfläche durch Ausbildung eines sogenannten SEI (Solid Electrolyte Interface) passiviert wird. Das für die SEI-Bildung in Nebenreaktionen verbrauchte Lithium muss durch einen überstöchiometrischen Einsatz von Kathodenmaterial ausgeglichen werden.

Lithiumtitanat ($Li_4Ti_5O_{12}$) wird ebenfalls kommerziell als Anodenmaterial verwendet. Da die Lithiuminterkalation bei einer höheren Spannung ($< 1,5 \text{ V vs. Li/Li}^+$) als bei Graphit erfolgt, ist Lithiumtitanat thermodynamisch stabil im Elektrolyten und es kommt zu keiner SEI-Bildung.

Durch das höhere Reaktionspotential ergibt sich ein Sicherheitsvorteil gegenüber Graphitanoden, allerdings reduziert sich dadurch auch die Energiedichte der Gesamtbatterie. Obwohl die theoretische Kapazität mit 175 mAh/g niedriger als die von Graphit ist, stellt Lithiumtitanat für viele Anwendungen aufgrund der Sicherheitsvorteile sowie einer sehr guten Zyklen- sowie Ratenfestigkeit ein attraktives Anodenmaterial dar [26,29,30].

Auf Kathodenseite werden als Wirtsmaterialien für Li^+ in kommerziellen Batterien vor allem Metalloxide mit Schichtstruktur (LiMO_2), Spinellstruktur (LiMnO_4) oder Olivinstruktur (LiFePO_4) eingesetzt.

Das am häufigsten verwendete Kathodenmaterial ist Lithiumcobaltoxid (LiCoO_2). Die Interkalation beziehungsweise Extraktion von 0,5 Li-Ionen pro Formelumsatz ergibt eine spezifische Kapazität von 140 mAh/g:



Eine darüber hinausgehende Delithiierung führt zu einer drastischen Reduktion der Zyklierbarkeit, was in Phasenumwandlungen sowie Reduktion der Li-Diffusivität begründet liegt [31]. Nachteile des LiCoO_2 sind, neben der niedrigen Kapazität durch die unvollständige Delithiierbarkeit, die exotherme Reaktivität gegenüber dem Elektrolyten bei erhöhten Temperaturen, was zu Sicherheitsproblemen der Batterie führen kann [32].

Für die in kommerziellen Batterien weitverbreitet eingesetzte Kombination aus Graphitanode und Lithiumcobaltoxidkathode ergibt sich eine theoretische Energiedichte der Elektroden von 276 Wh/kg [33]. Für die gesamte Batterie ergeben sich damit in der technischen Anwendung Energiedichten von etwa 100- 160 Wh/kg [34,35].

Weitere Interkalationsmaterialien

Im Verlauf der letzten Jahre wurde eine Vielzahl von Metalloxiden mit Schichtstruktur entwickelt, welche verbesserte Eigenschaften gegenüber LiCoO_2 zeigen. Kommerziell eingesetzt werden hauptsächlich $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ („NCM“) und $\text{LiNi}_{0,8}\text{Co}_{0,15}\text{Al}_{0,05}\text{O}_2$ („NCA“). Der Vorteil von NCA liegt in der hohen Kapazität von 180 mAh/g. Die Kapazität von NCM ist mit 160 mAh/g etwas niedriger, dafür können auch bei langer Zyklierung und bei hohen C-Raten

vergleichsweise hohe Kapazitäten erzielt werden. Darüber hinaus ist auch die Sicherheit von NCM höher als die von LiCoO_2 [26].

Ein Kathodenmaterial mit Olivinstruktur, welches derzeit Gegenstand umfangreicher Forschung ist, ist Lithium-Eisenphosphat (LiFePO_4). Es besitzt eine theoretische Kapazität von 170 mAh/g und bietet gegenüber LiCoO_2 den Vorteil von sehr hoher Sicherheit, da keine exothermen Reaktionen mit dem Elektrolyten bei erhöhten Temperaturen auftreten. Es lässt sich außerdem kostengünstig herstellen, ist nicht toxisch und es können bei geeigneter Morphologie und Prozessierung extrem gute Ratenfestigkeit erzielt werden. Daher eignet es sich zum Beispiel für die Anwendung im Bereich der Elektromobilität und wird bereits kommerziell eingesetzt [26,36]. Die Energiedichte von Batterien mit LiFePO_4 -Kathoden und Graphit-Anoden beträgt etwa 70-110 Wh/kg [35].

Eine weitere kommerziell eingesetzte Gruppe von Kathodenmaterialien sind die Manganspinelle (LiMn_2O_4). Diese bieten ebenfalls den Vorteil erhöhter Sicherheit sowie niedriger Kosten. Der Nickel-substituierte Manganspinell ($\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$) zeigt ein sehr hohes Reaktionspotential von knapp 5 V gegenüber Li/Li^+ . Obwohl die praktisch erreichte Kapazität nur etwa 140 mAh/g beträgt, kann mit diesem Material aufgrund des hohen Potentials eine hohe Energie- und Leistungsdichte erzielt werden. Allerdings führen Nebenreaktionen mit dem Elektrolyten bislang meist zu einer schlechten Zyklenstabilität [37,38].

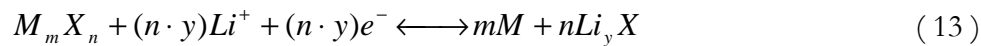
2.1.2.2 Legierungsbildende Materialien

Elemente wie Sn, Zn, Si, In, Pb oder Sb, bilden bei niedrigen Potentialen mit Li Legierungen und eignen sich daher als Anodenmaterialien. Legierungsreaktionen führen zu teilweise wesentlich höheren Kapazitäten, als die mit Interkalationsmaterialien erzielbaren. Die Elemente Sn und Si können beispielsweise mit Li die Legierung $\text{Li}_{4,4}\text{Sn}$ beziehungsweise $\text{Li}_{4,4}\text{Si}$ bilden, woraus sich theoretische Kapazitäten von 960 beziehungsweise 4200 mAh/g ergeben. Neben dem Vorteil der hohen gravimetrischen Kapazität, der guten Verfügbarkeit, dem niedrigen Preis und der geringen Toxizität, lassen sich mit Sn und Si auch sehr hohe volumetrische Energiedichten erzielen. Allerdings tritt bei der Legierungsbildung eine Volumenexpansion um bis zu 400 % auf, was häufig zu schlechter Zyklenstabilität führt, wenn nicht geeignete Strategien zur Stabilisierung der Elektrode getroffen werden. Eine Verbesserung der Zyklenstabilität konnte

z.B. durch Kohlenstoffbeschichtung, Nanostrukturierung des Materials oder Einsatz spezieller Binder erzielt werden [39–46].

2.1.2.3 Konversionsmaterialien

Dieser Typ von Reaktionen wurde zum ersten Mal im Jahr 2000 von Poizot et. al für Übergangsmetalloxide beschrieben [47]. Mittlerweile wurde er bei einer Vielzahl von Verbindungen M_mX_n beobachtet, wobei M ein Übergangsmetall ist, welches keine Legierungen mit Li ausbildet und X entweder N, F, S, P, Cl, H, CO_3 oder C_2O_4 sein kann. [11,48–55] Bei der Reaktion von Lithium mit M_mX_n kommt es zur Ausbildung eines Mehrphasensystems nach folgender Reaktionsgleichung [5]:



Da im Gegensatz zu Interkalationsmaterialien das Metall bis in den nullwertigen Zustand reduziert wird, ergeben sich nach Gl. (6) für Konversionsmaterialien meist wesentlich höhere spezifische Kapazitäten als für Interkalationsmaterialien. In Tabelle 1 werden EMK, Kapazität, gravimetrische sowie volumetrische Energiedichte für einige Konversionsmaterialien angegeben:

Tabelle 1: EMK, Kapazität, gravimetrische und volumetrische Energiedichten von Konversionsmaterialien bei einer Reaktion nach Gl. (13) [6,56,57]. (*In dieser Arbeit untersuchte Materialien).

Material	EMK [V]	C [mAh/g]	D _{grav} [Wh/Kg]	D _{vol} [Wh/l]
MnF ₃	2,65	719	1597	3003
FeF ₃	2,74	712	1644	3224
CoF ₃ *	3,61	694	2121	4211
MnF ₂ *	1,92	577	958	2073
FeF ₂	2,66	571	1307	2877
CoF ₂ *	2,74	553	1324	3074
NiF ₂ *	2,96	554	1435	3408
CuF ₂	3,55	528	1645	3797
MnCO ₃ *	1,18	466		1535
Fe ₂ O ₃	1,63	1007	1299	2412
Co ₃ O ₄	1,91	890	1379	2849
MnO*	1,03	756	649	1405
Mn ₂ O ₃	1,43	1018	1117	2035

Material	EMK [V]	C [mAh/g]	D _{grav} [Wh/Kg]	D _{vol} [Wh/l]
MnO ₂	1,71	1233	1592	2642
Mn ₅ N ₂	0,18	531	82	
MnN _{0,43} *		567		
Fe ₄ N	0,43	339	134	
Co ₃ N	0,33	421	124	380

Vergleicht man die Kapazitäten dieser Materialien mit denen von Interkalationsmaterialien, wird der Vorteil von Konversionsreaktionen deutlich. So sind die Kapazitäten der als Kathodenmaterialien einsetzbaren Fluoride etwa drei- bis viermal so hoch wie die von hochkapazitiven Interkalationsmaterialien NCA oder LiFePO₄, wodurch sich auch entsprechend hohe Energiedichten ergeben können. Auch die theoretischen Kapazitäten der auf Anodenseite verwendbaren Mn-Verbindungen, welche in dieser Arbeit untersucht wurden, liegen bis mehr als doppelt so hoch wie die von Graphit.

Die unterschiedliche EMK der Materialien lässt sich nach Gl. (3) auf Differenzen der freien Reaktionsenthalpie der Konversionsreaktion zurückführen. Der Vergleich der EMK von Konversionsmaterialien in Abbildung 5 zeigt, dass sowohl das Metall als auch Elektronegativität des Anions die EMK der Reaktion beeinflussen:

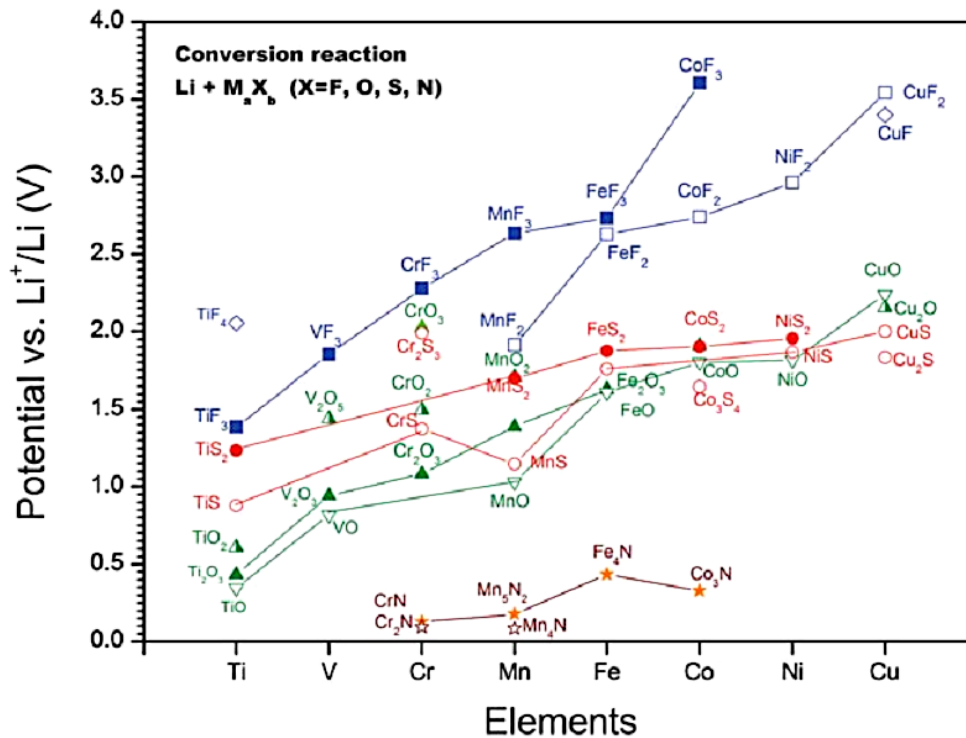


Abbildung 5: EMK von unterschiedlichen Konversionsmaterialien aus der Gruppe der Oxide, Sulfide Nitride sowie Fluoride. Es ist eine Zunahme der Spannung mit ansteigender Position des Metalls im Periodensystem sowie mit ansteigender Elektronegativität des Anions erkennbar [56].

Mit Fluor als elektronegativstem Element lassen sich die höchsten Spannungen bei der Reaktion mit Lithium erzielen. Daher eignen sich Übergangsmetall-Fluoride als Kathodenmaterialien. Allerdings ist mit der hohen Ionizität der M-F Bindung auch eine große Bandlücke verbunden, was zu elektrisch isolierenden Eigenschaften der Fluoride führt [8,58]. Die theoretische Kapazität der Konversionsreaktion mit Li wird bei vielen Fluoriden daher nur beobachtet, wenn sie in nanometrischen Abmessungen und in leitfähige Matrizen (beispielsweise aus Kohlenstoff, V_2O_5 oder MoO_3) eingebettet vorliegen [10,59,60].

Oxide und Nitride eignen sich aufgrund ihrer niedrigen Reaktionspotentiale als Anodenmaterialien. Auch bei diesen Materialien stellte sich in mehreren Studien heraus, dass sich die Zyklenstabilität stark durch Morphologiemodifikationen des Elektrodenmaterials wie Kohlenstoffbeschichtung oder Reduktion von Partikelgrößen beeinflussen lässt [57,61–66].

Die tatsächlich beobachtete Spannung von Batterien mit Konversionselektroden weicht teilweise stark von der aus thermodynamischen Berechnungen resultierenden EMK ab, was unterschiedliche Gründe haben kann. So wird die Spannung einer Batterie bei Stromfluss durch kinetische Barrieren der Redoxreaktionen und den daraus resultierenden Überspannungen

beeinflusst. Im Gegensatz zur Interkalationsreaktion sind zum Ablauf einer Konversionsreaktion nicht nur die Diffusion von Lithium, sondern auch die des Anions und/oder des Metallions sowie die Keimbildung einer neuen Phase erforderlich. Dadurch wird die Kinetik der Reaktion gehemmt, was eine stärkere Ausprägung von Überspannungen zur Folge hat [67]. Auch läuft die Konversionsreaktion oft nicht in einem Schritt, wie in Gl. (13) beschrieben, ab, sondern es kommt häufig zur Ausbildung von intermediären Phasen. Die EMK wird in diesem Fall durch die Thermodynamik der Teilreaktionen bestimmt und lässt sich nach Gl. (3) berechnen wenn die Bildungsenthalpien der intermediären Produkte bekannt sind.

Ein typisches Beispiel für die Form einer Lade-/Entladekurve einer galvanostatisch gegen Lithium zyklerten Konversionsmaterialelektrode ist in Abbildung 6 dargestellt:

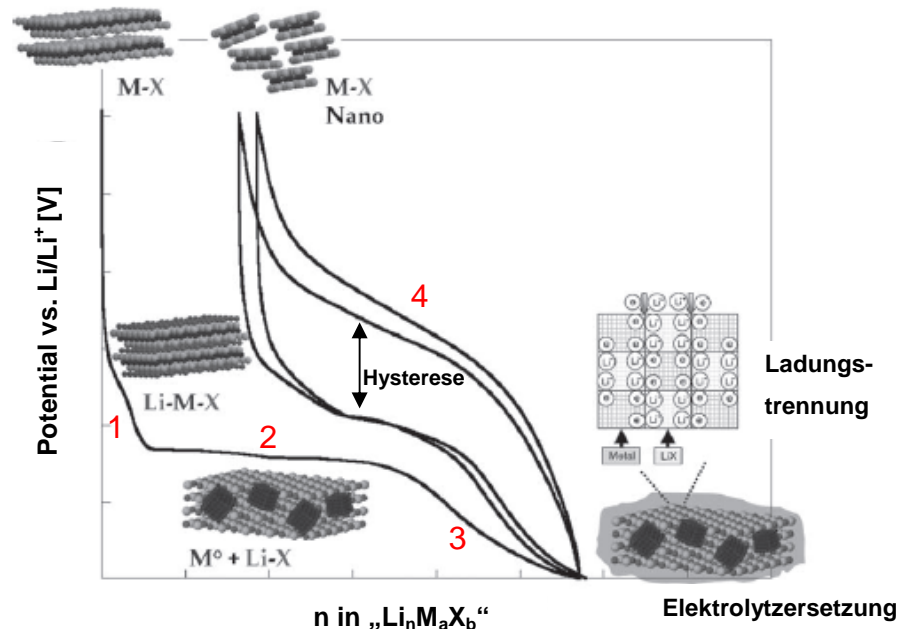


Abbildung 6: Typische Lade-/Entladekurven der ersten zweieinhalb Zyklen eines gegenüber Li zyklerten Konversionselektrodenmaterials. Die unterschiedlichen elektrochemischen Prozesse sind, entsprechend des Spannungsbereichs in dem sie auftreten, symbolisch dargestellt, die Nummerierung bezieht sich auf die Beschreibung im Text. Die hellgrauen, dunkelgrauen beziehungsweise schwarzen Kugeln repräsentieren X, Li beziehungsweise M (nach [5]).

Der Potentialverlauf im ersten Zyklus weist meist ein oder mehrere Spannungsplateaus auf. Diese können auf die Bildung von Li-M-X Phasen durch Interkalation (Abbildung 6, Bereich 1) und die anschließende Konversionsreaktion (Bereich 2) zurückgeführt werden. Bei letzterer bildet sich ein Gefüge aus Metall und Li-X, mit Domänengrößen von wenigen Nanometern aus. Darauf schließt sich im Spannungsprofil häufig ein flach abfallender Spannungsverlauf an (Bereich 3). In vielen Fällen wird in diesem Bereich die theoretische Kapazität der Konversionsreaktion überschritten. Dafür gibt es unterschiedliche Erklärungsmodelle: So wurde die zusätzliche

Kapazität auf einen kapazitiven Ladungstrennungsmechanismus an den Phasengrenzen zwischen Li-X und Metall-Nanodomänen zurückgeführt. DFT-Berechnungen am Beispiel von M/LiF und M/Li₂O (M=Cu,Ti) Nanostrukturen weisen auf eine mögliche Ladungstrennung zwischen Li-Ionen auf der Lithiumoxid beziehungsweise -fluorid Seite und Elektronen auf der Seite der Metalldomänen hin [68–72]. Neben diesem pseudo-kapazitiven Effekt durch Ladungstrennung können auch Faraday'sche Prozesse Ursache für die erhöhte Kapazität sein. So wurde die Ausbildung von Gel-artigen Schichten auf der Oberfläche des Elektrodenmaterials beim Entladen beobachtet, welche im geladenen Zustand nicht mehr nachweisbar waren. Dieser Prozess wurde, unabhängig von der Art des Anions, in Konversionsmaterialien vom Typ der Oxide, Fluoride, Nitride, Sulfide und Antimonide beobachtet [73–75]. Es wurde vermutet, dass eine katalytische Wirkung der Metall-Nanopartikel auf Nebenreaktionen mit dem Elektrolyten dafür verantwortlich ist [74,76]. Auf Wechselwirkungen von Konversionsmaterialien mit dem Elektrolyten wird in Abschnitt 2.1.3 näher eingegangen.

Bei vielen Konversionsmaterialien unterscheiden sich Form und Lage der Potentialkurven bei der ersten Reaktion mit Li stark von der in den folgenden Zyklen (Abbildung 6, Bereich 4). Es wird meist eine höhere Spannungslage der Entladekurven in den folgenden Zyklen, sowie eine abweichende Form, wie zum Beispiel schwächer ausgeprägte Spannungsplateaus, beobachtet. Neben einem vom ersten Entladen geänderten Reaktionsweg, kann dies auch durch Morphologieänderung beim ersten Ablauf der Konversionsreaktion bedingt sein. Eine Veränderung von Partikelgröße oder Defektstruktur wirkt sich sowohl auf Thermodynamik (Beeinflussung der Bildungsenthalpie der jeweiligen Phasen) als auch Kinetik (verkürzte Diffusionswege) aus [77]. Häufig wird eine ausgeprägte Hysterese zwischen Lade- und Entladespannung beobachtet. Dies kann einerseits kinetisch durch Überspannungen bedingt sein. Nach DFT-Modellierungen kann dies in bestimmten Fällen auch durch eine Ausbildung von unterschiedlichen Phasen beim Laden und Entladen, abseits des thermodynamisch günstigsten Reaktionswegs, verursacht werden [67,78].

2.1.2.3.1 Reaktionsmechanismus von Metallfluoriden mit Lithium

Dreiwertige Übergangsmetallfluoride

Die Reaktion von dreiwertigen Übergangsmetallfluoriden mit Lithium ist am besten für Eisentrifluorid untersucht worden. In XRD- und NMR-Studien wurde im Potentialbereich von 3,5-1,5 V Li-Interkalation in FeF₃ beobachtet, was zur Bildung von Li_{0,5}FeF₃ in einer

Zweiphasenreaktion und anschließender Bildung von LiFeF_3 führt. Unterhalb 1,5 V wurde eine Konversionsreaktion zu nanoskaligem Fe und LiF beobachtet. Beim sich darauf anschließenden Laden bis 4 V führte die Li-Extraktion direkt zur Bildung von $\text{Li}_{0,5}\text{FeF}_3$ [11,79,80].

Im Falle von CoF_3 ist aufgrund der Ähnlichkeit der Kristallstruktur mit FeF_3 davon auszugehen, dass bei der Reaktion mit Li ähnliche Interkalationsphasen wie bei Eisenfluorid gebildet werden können, dies wurde experimentell jedoch noch nicht gezeigt [81]. In *ab-initio* Berechnungen wurden die Potentiale für die Lithium-Interkalation in CoF_3 berechnet. Dabei ergaben sich Spannungen von 4,7 V für die Bildung von $\text{Li}_{0,5}\text{CoF}_3$ aus CoF_3 und 3,76 V für die Bildung von LiCoF_3 aus $\text{Li}_{0,5}\text{CoF}_3$ [82].

Zweiwertige Übergangsmetall-Fluoride

Bei der Reaktion von Li mit FeF_2 wurde in elektronenmikroskopischen Studien sowie Untersuchungen an Dünnschichtelektroden eine direkte Konversion in LiF und Fe beobachtet [80,83]. NMR Studien deuten allerdings auf die Ausbildung von Interkalationsphasen als Zwischenprodukte auch in FeF_2 hin [79]. Dies konnte in einer molekulardynamischen Simulation durch eine lokale Li-Interkalation in FeF_2 , unter Ladungsverteilung auf mehrere Fe-Atome, vor Ablauf der eigentlichen Konversionsreaktion erklärt werden [9].

In Studien an CoF_2 und Co/LiF Elektroden, welche durch Laserstrahlabscheidung [84,85] oder durch Kugelmahlen von CoF_2 mit Aktivkohle [6,11] hergestellt wurden, wurde die elektrochemische Reaktion mit Lithium untersucht. Dabei konnte gezeigt werden, dass die Bildung von Co und LiF durch Li-Insertion in CoF_2 möglich ist. Auch die Reaktion in Gegenrichtung, also Li Extraktion aus LiF in Anwesenheit von nanoskaligem Cobalt, wurde beobachtet. Auch in MnF_2 und NiF_2 Dünnschichtelektroden wurde eine Konversionsreaktion zu Mn beziehungsweise Ni und LiF gezeigt [86–88]. Im Falle von NiF_2 kam es zur Bildung der intermediären Phase Li_2NiF_4 , woraus sich bei der weiteren Reaktion mit Li nanoskaliges Ni und LiF bildete. Für die Reaktion der Difluoride von Cobalt, Nickel und Mangan mit Li kann die Gesamtgleichung wie folgt angegeben werden:

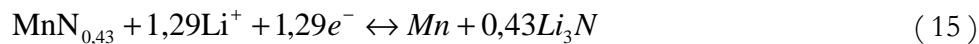


2.1.2.3.2 Reaktion von MnX Verbindungen mit Lithium

Die Reaktionsmechanismen der in dieser Arbeit untersuchten Manganverbindungen sind noch nicht detailliert untersucht worden. Im Folgenden wird der Stand der Forschung wiedergegeben.

$MnN_{0,43}$

Bei der Zyklierung von Mn_3N_2 Dünnschichtelektroden gegenüber Lithium wurde in einem irreversiblen Prozess die Bildung von $Mn_6N_{2,58}$ im ersten Zyklus beobachtet [89]. Die Reaktion der in dieser Arbeit untersuchten, polymorphen Phase $MnN_{0,43}$ mit Li kann analog durch folgende Gleichung wiedergegeben werden:



Die theoretische Kapazität dieser Reaktion beträgt 567 mAh/g. Die Bildungsenthalpie von $MnN_{0,43}$ ist in der Literatur nicht beschrieben. Die EMK der Reaktion mit Lithium lässt sich jedoch durch Vergleich mit anderen Mangannitriden wie Mn_5N_2 oder Mn_4N mit kleiner 0,2 V abschätzen.

MnO

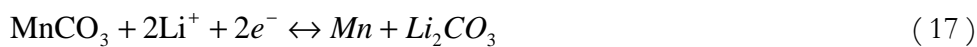
Die Reaktivität von MnO gegenüber Li wurde 2005 von Poizot *et al.* bei potentiostatischer Zyklierung gezeigt [90]. Später konnten durch Größenreduktion und Kohlenstoffbeschichtung der Partikel Kapazitäten von 650 mAh/g auch bei galvanostatischer Zyklierung mit einer Rate von C/15 erreicht werden [91]. Die Reaktion mit Li wurde mittels XRD und SAED untersucht und kann durch folgende Gleichung beschrieben werden [91]:



Die EMK dieser Reaktion beträgt 1,03 V, die theoretische Kapazität 756 mAh/g. Damit ist die EMK von MnO niedriger als die von Mn_2O_3 oder MnO_2 was seinen Einsatz als Anodenmaterial interessant macht, auch wenn die Kapazitäten der beiden höherwertigen Manganoxide etwa 260 bzw. 480 mAh/g über der von MnO liegen [6].

MnCO₃

Die elektrochemische Aktivität von Übergangsmetallcarbonaten gegenüber Li wurde erst kürzlich nachgewiesen. MnCO₃ Partikel mit Abmessungen kleiner als 1 µm zeigten Kapazitäten von etwa 600 mAh/g nach vergleichsweise großen Irreversibilitäten im ersten Zyklus [92,93]. Nach der Reaktion mit Lithium konnten keine kristallinen Reaktionsprodukte identifiziert werden. Für (Cd_{0,33}Co_{0,33}Zn_{0,33})CO₃ wurde bei der Reaktion mit Li eine Konversionsreaktion mit Bildung von amorphem Li₂CO₃ beim Entladen und Metallcarbonaten beim Laden beobachtet [94]. Analog dazu kann folgende Reaktionsgleichung für die Reaktion von MnCO₃ mit Li angegeben werden:



Für diese Reaktion ergibt sich eine theoretische Kapazität von 466 mAh/g und eine EMK von 1,66 V.

2.1.3 Elektrolyte

Die für LIB eingesetzten Flüssigelektrolyte bestehen aus einem Leitsalz wie LiPF₆, LiClO₄, LiBF₄, LiCF₃SO₃ oder LiAsF₆, welches in organischen, aprotischen Lösungsmitteln gelöst wird. Je nach Anwendung müssen Leitsalz und Lösungsmittel unterschiedliche Anforderungen an Leitfähigkeit, Sicherheit, Kosten, Toxizität und elektrochemische Stabilität erfüllen.

Als Lösungsmittel werden häufig Mischungen aus Alkylcarbonaten wie beispielsweise Ethylencarbonat (EC), Dimethylcarbonat (DMC) oder Diethylcarbonat (DEC) verwendet. Durch die Kombination eines Lösungsmittels geringer Viskosität (z.B. DMC) mit einem Lösungsmittel mit hoher Dielektrizitätszahl (z.B. EC) können hohe Leitfähigkeiten erzielt werden. EC wird außerdem häufig aufgrund der guten Passivierungseigenschaften von Graphitanoden eingesetzt [25,95,96].

Bei den Leitsalzen scheiden für die meisten technischen Anwendungen LiAsF₆ aufgrund möglicher toxischer Zersetzungsprodukte, LiClO₄ aus Sicherheitsgründen und LiBF₄ aufgrund zu niedriger Leitfähigkeiten aus [97]. Das derzeit am häufigsten verwendete Leitsalz ist Lithiumhexafluorophosphat (LiPF₆). Dieses bietet, trotz niedriger thermischer Stabilität [98] und Neigung zur Hydrolyse [99], aufgrund der damit erzielten ionischen Leitfähigkeiten, der

elektrochemischen Stabilität und den günstigen Passivierungseigenschaften, den besten Kompromiss für die meisten Anwendungen. [25,95]. Das kürzlich entwickelte Lithiumfluoroalkylphosphat (LIFAP, $\text{LiPF}_3(\text{CF}_2\text{CF}_3)_3$) entspricht strukturell LiPF_6 , bei dem PF-Gruppen durch Perfluoroalkylgruppen ersetzt sind. Dadurch wird eine erhöhte thermische Stabilität, sowie eine geringere Neigung zur Hydrolyse erzielt [25,100,101].

Die Sicherheit von Batterien lässt sich durch den Einsatz von Polymerelektrolyten oder Flüssigelektrolyten mit Lösungsmitteln auf Basis ionischer Flüssigkeiten verbessern. Obwohl diese Elektrolyte bei Raumtemperatur vergleichsweise niedrige ionische Leitfähigkeiten aufweisen und ionische Flüssigkeiten bisher sehr teuer sind, ermöglichen sie neue Anwendungsfelder. So können mit Polymerelektrolyten beispielsweise sehr kompakte Batterien oder mit ionischen Flüssigkeiten Batterien mit hoher Temperaturstabilität hergestellt werden [25,102–104].

In Studien an Konversionsmaterialien wurden bisher in den meisten Fällen die auch in kommerziellen Li-Batterien eingesetzte Elektrolytmischung von 1M LiPF_6 in EC/DMC Mischungen eingesetzt.

Wie bereits erwähnt, wurde ein Teil der reversiblen Kapazität bei einigen Konversionsmaterialien bei Potentialen unter 2 V auf Nebenreaktionen mit alkylcarbonathaltigen Elektrolyten zurückgeführt. Bei CoO Elektroden wurde die Bildung von Gel-artigen Schichten bei Potentialen zwischen 0 und 1,8 V beobachtet [73]. Diese Schichten lösten sich bei Potentialen oberhalb 2,6 V auf und wurden in post-mortem Studien mittels Massenspektrometrie als Ethylen-Oxid-Oligomere $(\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-O})_n$ identifiziert. Die Entstehung dieser Oligomere wurde durch eine Lithium-Alkoxid katalysierte Polymerisation des im Elektrolyt enthaltenen Ethylencarbonats erklärt [105,106]. Auch bei BiF_3 und FeF_2 Elektroden wurden ähnliche Prozesse, jedoch bei höheren Potentialen, beobachtet. Auf in EC/DMC/ LiPF_6 Elektrolyten zyklisiertem BiF_3 bildete sich bei Potentialen unterhalb von 2 V eine Schicht aus Li_2CO_3 . Oberhalb 4,3 V wurde ein Oxidationsprozess beobachtet, welcher mit einer Auflösung der Schicht in Verbindung gebracht wurde [107].

Die Produkte der Nebenreaktionen von Elektrodenmaterialien in alkylcarbonathaltigen Elektrolyten sind in vielen Fällen Verbindungen, welche auch bei Konversionsreaktionen von MX Verbindungen mit Li entstehen, wie zum Beispiel LiF , Li_2CO_3 , MF_2 , oder MCO_3 [108]. Inwieweit diese Prozesse zur reversiblen Kapazität von Konversionsmaterialien beitragen, ist jedoch bislang, bis auf die erwähnten Fälle, nicht untersucht worden.

Bei einer Vielzahl von Elektrodenmaterialien wie LiFePO_4 , LiCoO_2 , $\text{Li}_2\text{Mn}_2\text{O}_4$ wurde eine teilweise Auflösung im Elektrolyten während der Zyklierung beobachtet und mit einer Reduktion der Zyklenstabilität in Verbindung gebracht [27,108,109]. Bei Konversionsmaterialien ist jedoch auch denkbar, dass eine gewisse Löslichkeit im Elektrolyten die Reaktivität durch schnellere Diffusion in der flüssigen gegenüber der festen Phase steigern kann.

3 Synthesen

3.1 Hochenergie-Kugelmahlen

Beim Hochenergie-Kugelmahlen handelt es sich um ein mechanisches Zerkleinerungsverfahren. Durch den hohen Energieeintrag können, bei geeigneter Prozessführung, Partikel- beziehungsweise Kristallitgrößen im Bereich von wenigen Nanometern erhalten werden. Indem unterschiedliche Materialien gemeinsam vermahlen werden, können darüber hinaus Komposite mit nanoskaliger Phasen-Dispersion, sogenannte Nanokomposite, synthetisiert werden und gezielt chemische Reaktionen ausgelöst werden. Außerdem lassen sich mittels Kugelmahlen metastabile Legierungen darstellen, welche mit herkömmlichen Methoden nicht oder nur schwierig erhalten werden können [110].

In dieser Arbeit wurde bei der Synthese von M/LiF/C Nanokompositen im ersten Schritt LiF durch Kugelmahlen zerkleinert. Außerdem wurden MF_2/C sowie $\text{MF}_2/\text{LiF}/\text{C}$ Nanokomposite durch Kugelmahlen von Metallfluoriden (MF_x) beziehungsweise LiF mit Graphit hergestellt. In beiden Fällen ist die Größenreduktion auf wenige Nanometer Voraussetzung für die elektrochemische Aktivität der Materialien. Im Falle der Nanokomposite ist auch die nanoskalige Dispersion mit Graphit, als leitfähigem Zusatz, Bedingung für die elektrochemische Aktivität der Fluoride.

Die Terminologie, mit der Pulvermorphologien beschrieben werden, ist in der Literatur uneinheitlich. Die in dieser Arbeit gewählten Bezeichnungen lehnen sich an die von Onoda und Hench vorgeschlagenen [111] an und werden anhand Abbildung 7 erklärt:

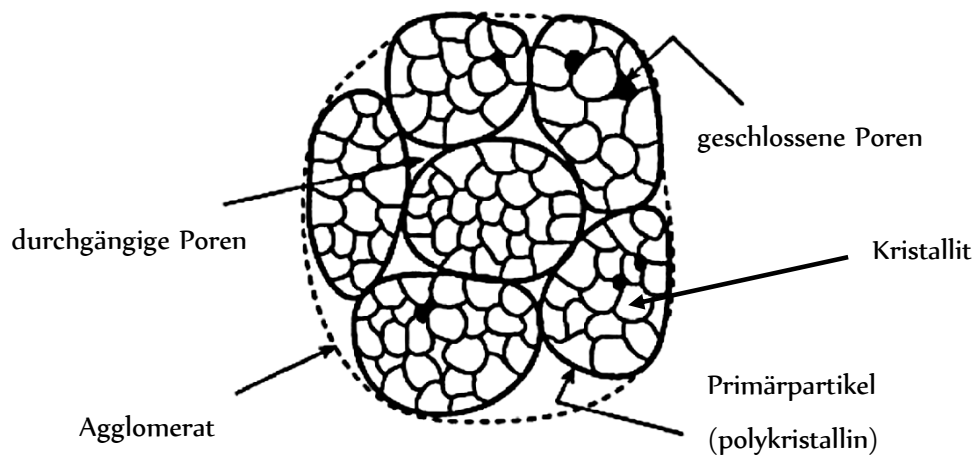


Abbildung 7: Zur Terminologie von Pulverbestandteilen [112].

Ein Kristallit bezeichnet eine Region mit gleicher Orientierung des Kristallgitters, welche von anderen Bereichen durch Korngrenzen getrennt ist. Die Primärpartikel eines Pulvers können aus einem oder mehreren Kristalliten aufgebaut sein, aber auch ganz oder teilweise amorph sein. Sie zeichnen sich durch niedrige Porosität und eine durchgängige Oberfläche aus. Je kleiner die Primärpartikel eines Pulvers sind, desto mehr neigen sie dazu, sich zu Agglomeraten (Sekundärpartikeln) zu verbinden. Agglomerate weisen vergleichsweise viele, untereinander verbundene Poren auf und werden, je nachdem wie stark die Primärpartikel miteinander verbunden sind, als „weiche“ oder „harte Agglomerate“ bezeichnet. Wenn nicht zwischen Primärpartikeln und Agglomeraten unterschieden wird, verwendet man den Begriff „Partikel“ [112,113].

Die Kristallitgrößen von Materialien lassen sich mittels röntgenographischer Analysen bestimmen, die Partikel- und Agglomeratgröße beispielsweise durch elektronenmikroskopische Aufnahmen, Physisorptionsmessungen oder Lichtstreuung.

Mechanismen der Partikelzerkleinerung beim Kugelmahlen

Die Reduktion der Partikelgröße beim Kugelmahlen ist Folge von Druck- und Scherkräften, welche von den Mahlkugeln auf das Mahlgut ausgeübt werden. Abhängig von Intensität und Art der Beanspruchung sowie Sprödigkeit des Materials, führen diese Kräfte zu elastischen oder plastischen Verformungen. Diese führen unter den im Folgenden beschriebenen Bedingungen zu einer Partikelzerkleinerung durch Bruchvorgänge.

Um durch elastische Verformung einen Sprödbbruch auszulösen, muss nach der Theorie von Griffith eine kritische Spannung im Material überschritten werden, welche mit abnehmender Partikelgröße zunimmt [114,115]. Es wurde gezeigt, dass sich Partikel unterhalb einer bestimmten Größe nur noch plastisch verformen lassen und daher Partikel mit Abmessungen von wenigen 10 nm oder darunter, nur durch Ermüdungsvorgänge bei wiederholter Verformung brechen [116,117].

Ausgeprägte plastische Verformungen treten sonst typischerweise bei duktilen Materialien wie Metallen auf. Jedoch wurden beim Kugelmahlen selbst bei extrem spröden Materialien, wie beispielsweise Nb₃Sn, starke plastische Verformungen und Versetzungsbildung beobachtet [118]. Auch in kugelgemahlene Metallfluoriden wurden durch Analyse der in Röntgendiffraktogrammen beobachteten Reflexverbreiterung ausgeprägte Mikrodehnungen durch plastische Verformung nachgewiesen [119,120]. Plastische Verformungen gehen in der Regel mit Versetzungsbildung im Kristallgitter einher. Bei der zyklischen Verformung von Partikeln beim Kugelmahlen treten dynamische Prozesse der Versetzungswanderung, -annihilation oder -rekombination auf, welche zur Ausbildung von Korngrenzen, Kristallitgrößenreduktion sowie zur Partikelgrößenreduktion (durch Ermüdungsbrüche) führen [121]. Erholungsprozesse können durch die im Kontaktbereich zwischen Kugeln und Pulver teilweise sehr hohen lokalen Temperaturen begünstigt werden [110].

Konkurrierend zu den Verkleinerungsvorgängen tritt beim Kugelmahlen auch Partikel- und Kristallitwachstum durch Agglomeration beziehungsweise Kaltverschweißung auf, wobei die Triebkräfte für diese Vorgänge mit abnehmendem Durchmesser ansteigen [122]. Dadurch wird die erzielbare Partikel- und Kristallitgröße durch das Gleichgewicht zwischen Bruch- beziehungsweise Verfeinerungsvorgängen und den Agglomerations- sowie Kaltverschweißungsprozessen bestimmt. Meist wird während des Mahlvorgangs, nach anfänglicher exponentieller Abnahme der Partikelgröße, die Einstellung eines stationären Zustandes beobachtet [123,124]. Prozesse, wie die Ausbildung einer Schicht von Mahlgut auf den Mahlkörpern [125], oder Änderung der Viskosität des Mahlgutschlickers durch Abnahme der Partikelgröße [126], können zu einer Verschiebung des Gleichgewichts zwischen Partikelverkleinerungseffekten und Wachstumsprozessen führen, wodurch auch ein Wiederanstieg der Partikelgröße, nach Durchlaufen eines Minimalwerts, auftreten kann [110].

Die Partikelzerkleinerung ist abhängig von der auf die Mahlgutmasse bezogenen Mahlenergie, vom Transfer dieser Energie auf das Mahlgut sowie von der Anzahl der

Verformungsvorgänge [127,128]. Diese Größen sowie die oben beschriebenen Prozesse werden im Wesentlichen durch folgende Parameter bestimmt:

Prozessparameter beim Kugelmahlen

Mahldauer

Wie zuvor beschrieben gibt es für jedes Material eine optimale Mahldauer, nach deren Überschreitung die Partikelgrößen sich entweder nicht mehr verringern oder wieder anwachsen, während gleichzeitig die Verunreinigung durch Mahlkugelabrieb zunimmt.

Temperatur

Die Temperatur, bei der ein Mahlprozess ausgeführt wird, beziehungsweise die Temperatur, die sich bei einem Mahlprozess einstellt, wirkt sich auf die erreichbare Kristallitgröße aus. Die Begünstigung von Erholungs- und Rekristallisationsprozessen führt zu einer Verringerung der minimal erzielbaren Kristallitgröße mit ansteigender Temperatur. Weiterhin kann bei duktilen Materialien durch Reduktion der Temperatur unterhalb des duktil-spröden Übergangs die plastische Verformbarkeit reduziert und dadurch ein besseres Mahlergebnis erzielt werden. [121,124,129].

Geschwindigkeit/ Frequenz

Mit zunehmender Geschwindigkeit/Frequenz der Mahlbecherbewegung nimmt sowohl der Energieeintrag als auch die Zahl der Kugel-Partikel Kollisionen pro Zeiteinheit zu. Da ein steigender Energieeintrag auch zu einer stärkeren Erwärmung des Mahlguts führt, existiert ein Optimum für Geschwindigkeit beziehungsweise Frequenz [130].

Material/Größe/Gewicht der Mahlkugeln

Um Verunreinigungen durch Abrieb möglichst gering zu halten, werden Mahlkugeln meist aus sehr harten Materialien wie Wolframcarbid, gehärtetem Stahl, Korund oder Siliziumnitrid gefertigt. Je höher die Dichte des Materials und damit die Masse der Mahlkugeln ist, desto höher ist der spezifische Energieeintrag beim Mahlen. In mehreren Studien wurde der Einfluss von Mahlkugelgröße auf die Partikelgrößenreduktion untersucht. Dabei zeigte sich, dass mit abnehmendem Kugeldurchmesser die Größe der Partikel schneller abnahm, die erzielte Endpartikelgröße jedoch vergleichbar war [131,132]. Es wurde außerdem gezeigt, dass durch die gleichzeitige Verwendung von Mahlkugeln mit unterschiedlichen Größen der Energieeintrag

gesteigert wird [133]. Auch die Schichtbildung aus Mahlgutpartikeln auf der Oberfläche der Mahlkugeln konnte durch den gleichzeitigen Einsatz von Kugeln mit unterschiedlichen Größen vermindert werden [134].

Kugel zu Pulver Verhältnis

Das Verhältnis des Gewichts der eingesetzten Mahlkugeln zu dem des Mahlguts wird als Kugel zu Pulver Verhältnis („ball-to-powder ratio“, B/P) bezeichnet. Mit ansteigenden B/P Werten wird der spezifische Energieeintrag gesteigert, allerdings nimmt auch der Mahlkugelabrieb insgesamt zu [110].

Dispersionsmittel

Durch die Zugabe von Dispersionsmitteln lässt sich der Mahlprozess ebenfalls beeinflussen. Durch Adsorption der Moleküle des Dispersionsmittels auf der Oberfläche der Mahlgutpartikel wird die Oberflächenenergie der Partikel reduziert, wodurch eine schnellere Größenreduktion sowie Verringerung von Agglomeration erreicht werden kann [110]. Dabei hängt das Ergebnis von der Viskosität, Oberflächenspannung und Dipolmoment des Dispersionsmittels ab. Beim Mahlen von Si-Pulver in einer Shakermühle wurde beispielsweise gezeigt, dass die Partikelgrößenreduktion umso schneller ist, je niedriger Viskosität und Oberflächenspannung sind, und je höher das Dipolmoment des Dispersionsmittels ist [135]. Der Mahlprozess wird darüber hinaus auch entscheidend von der Rheologie des Mahlgutschlickers beeinflusst [126,128].

Typen von Kugelmühlen

Eine der ältesten Bauformen von Kugelmühlen ist die Trommelkugelmühle (Abbildung 8). In dieser zerkleinern die Mahlkugeln in einer vertikal rotierenden Trommel das Mahlgut. Der maximale Energieeintrag ist bei diesem Mühlentyp jedoch vergleichsweise gering, da sich die Mahlkugeln bei zu hoher Umdrehungsgeschwindigkeit der Trommel, aufgrund der Zentrifugalkräfte, nicht mehr von der Trommelwandung ablösen. Bei Rührwerkskugelmühlen (Attritoren) werden die Mahlkugeln durch einen motorgetriebenen Impeller beschleunigt, wodurch sich höhere Geschwindigkeiten der Mahlkugeln ($< 0,8 \text{ m/s}$) und somit höhere Mahlenergien erzielen lassen [110,136]. Wesentlich höhere Mahlenergien werden durch die in dieser Arbeit eingesetzten Planetenkugelmühlen und Shakermühlen erreicht, deren Funktionsprinzip im Folgenden näher erläutert wird.

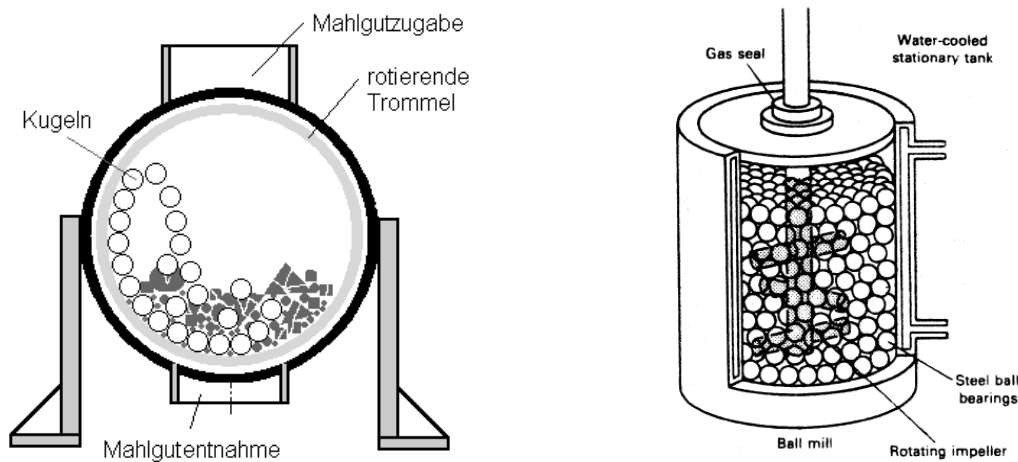


Abbildung 8: Funktionsprinzip einer Trommelmühle (links, [137]) und eines Attritors (rechts, [138]).

Planetenkugelmühle

In einer Planetenkugelmühle rotieren die Mahlbecher, ähnlich der Bewegung der Planeten um die Sonne, gleichzeitig um einen zentralen Punkt sowie um ihre eigene vertikale Achse. Die Richtung dieser Rotationen ist gegenläufig, wodurch die durch die Zentrifugalkraft nach außen beschleunigten Kugeln entlang der Mahlbecherwand abrollen. Durch die hohen Geschwindigkeiten der Kugeln (bis 11 m/s) entstehen sehr hohe Scherkräfte im Mahlgut [136]. Je nach Umdrehungsgeschwindigkeit kommt es zum Ablösen der Kugeln von der Becherwand. Beim Auftreffen der Kugeln an einem anderen Punkt der Becherwand können dabei hohe Druckkräfte im Mahlgut auftreten. Es wurde für die Synthese von Nanokompositen experimentell und durch Computersimulation gezeigt, dass in vielen Fällen mehr Mahlenergie

durch das Abrollen der Kugeln an der Becherwand übertragen wird als durch Kollisionen der Kugeln. Die Energieübertragung von den Kugeln auf das Mahlgut hängt weiterhin stark davon ab, ob sich die Kugeln im Mahlbecher kollektiv oder getrennt voneinander bewegen [139]. Die in dieser Arbeit eingesetzte Mühle („Pulverisette 6“ von Fritsch) ist in Abbildung 9 dargestellt.

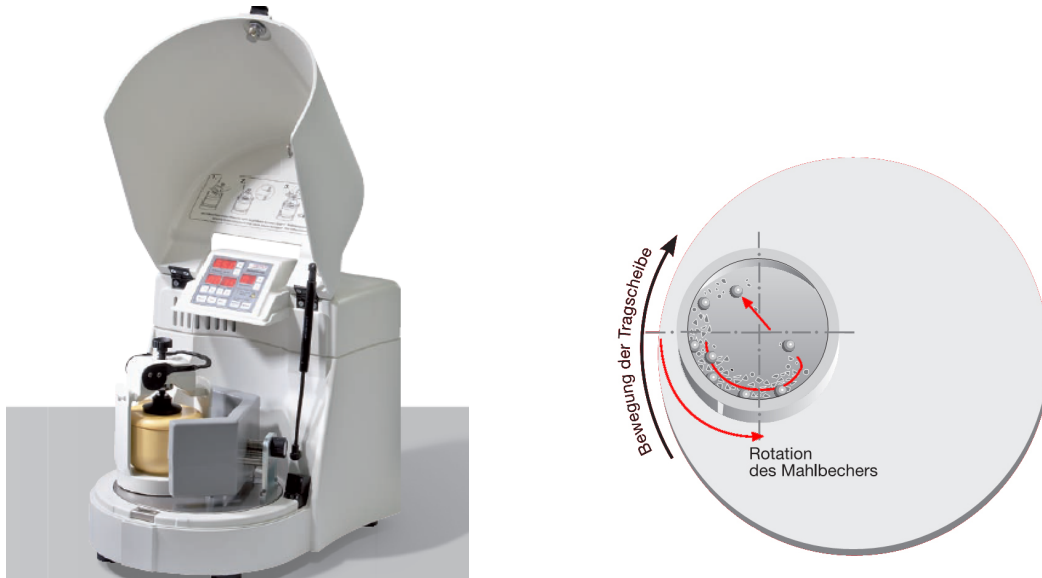


Abbildung 9: Planetenkugelmühle Pulverisette 6 von Fritsch (links), Funktionsprinzip einer Planetenkugelmühle (rechts) [140].

Shakermühlen

Bei diesem Mühlentyp wird ein mit dem Mahlgut und Kugeln gefüllter Mahlbehälter in eine schwingende Bewegung mit hoher Frequenz versetzt, also „geschüttelt“. In dieser Arbeit wurde eine SPEX 8000 von CertiPrep (Abbildung 10) eingesetzt. Bei ihr führt der Mahlbecher Schwingungsbewegungen in Form einer liegenden Acht, mit einer Frequenz von etwa 20 Hz, aus. Die Kugeln können aufgrund ihrer Trägheit der Bewegung nicht folgen und zerkleinern das Mahlgut durch Stöße gegen die Mahlgefäßwand. Die maximal erreichbaren Geschwindigkeiten der Mahlkugeln sind geringer als in Planetenkugelmühlen (etwa 2-4 m/s [141]), allerdings ist die Frequenz der Stöße in der Regel höher, was je nach gewählten Prozessparametern zu einem insgesamt höheren Energieeintrag führen kann [136].

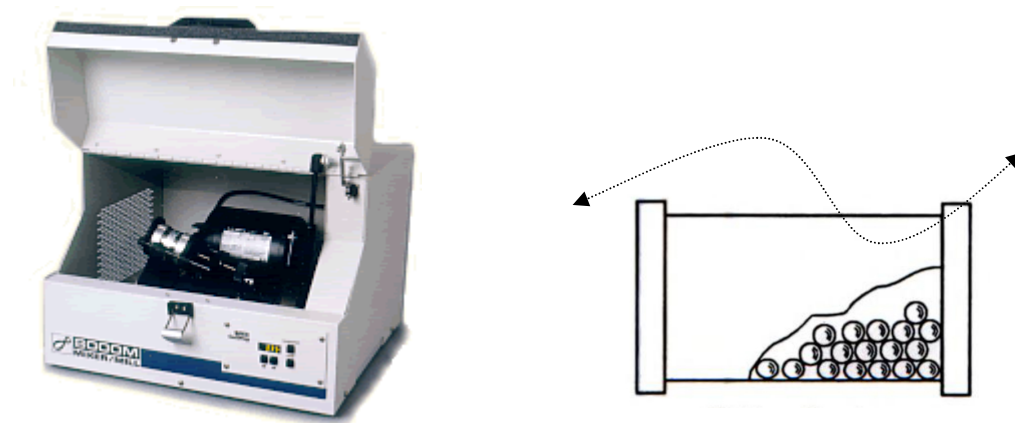


Abbildung 10: Die in der Arbeit eingesetzte Shakermühle "SPEX 8000" von CertiPrep (links [142]) sowie Schnitt durch den Mahlbecher [143].

3.2 Synthese von M/LiF/C Nanokompositen durch Pyrolyse

Unter Pyrolyse versteht man die thermische Zersetzung von komplexeren chemischen Verbindungen zu kleineren niedermolekularen Stoffen unter Sauerstoffausschluss. Pyrolyseprozesse werden in der Technik zum Beispiel zur Herstellung oder Beschichtung von Materialien mit graphitischem oder amorphem Kohlenstoff eingesetzt. Graphitische Kohlenstoffstrukturen haben in der Regel höhere elektrische Leitfähigkeiten als die bei niedrigeren Temperaturen gebildeten amorphen Materialien, weshalb sie für elektrochemische Anwendungen von Vorteil sind [144,145].

In dieser Arbeit wurden zur Synthese von M/LiF/C Nanokompositen als Ausgangsstoffe Metallocene verwendet. Abbildung 11 zeigt die sogenannte „Sandwich-Struktur“ von Nickelocen und Cobaltocen bei dem sich das Metallatom M zwischen zwei Cyclopentadienylliganden befindet. Manganocen polymerisiert zu gewinkelten Ketten [146].

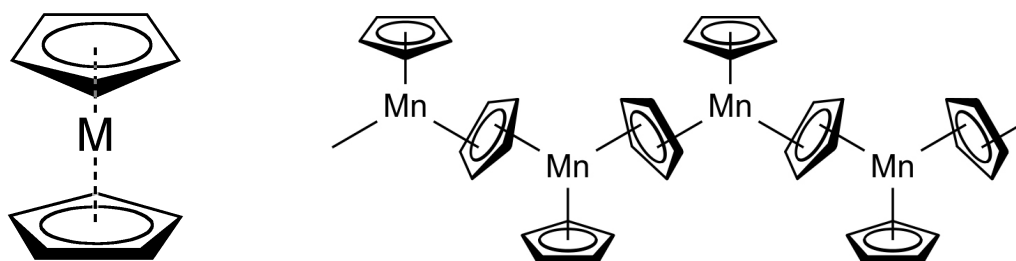
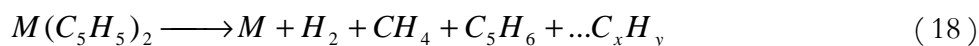


Abbildung 11: Struktur von Bis(cyclopentadienyl)-Metallverbindungen wie Cobaltocen und Nickelocen (links) und Manganocen (rechts).

Die Zersetzung von Metallocenen führt bei Temperaturen oberhalb 350-500 °C zur Bildung von Metallnanopartikel sowie gasförmigen Reaktionsprodukten [147,148]:



Nanopartikel bestimmter Übergangsmetalle wie Fe, Ni oder Co wirken sich in Pyrolyseprozessen katalytisch auf die Graphitisierung aus, wodurch schon bei Temperaturen unterhalb 1000 °C graphitische Strukturen erhalten werden können [149,150]. Dies wird häufig in chemischen Gasphasenabscheidungsprozessen („chemical vapour deposition“, CVD) genutzt, um Nanostrukturen wie Kohlenstoff-Nanoröhren, Kohlenstoff-Nanofasern sowie in Graphitstrukturen eingebettete Metallnanopartikel zu synthetisieren [147,151].

Während in CVD Prozessen in der Regel zusätzliche Kohlenstoffquellen wie Acetylen, Anthracen, Benzol, Methan, Xylol oder Polyethylen eingesetzt werden, können in geschlossenen Reaktoren graphitische Nanostrukturen auch direkt aus den Zersetzungsprodukten der Cyclopentadienylliganden gebildet werden [152–158]. Das Metallocen dient dann als Ausgangsstoff sowohl für die Bildung von Metallnanopartikeln, als auch von Kohlenstoff-Strukturen. Die Pyrolyse in einem geschlossenen Reaktor ermöglicht die Beimengung von Feststoffen und bringt gegenüber CVD Prozessen den Vorteil einer technisch wesentlich einfacheren Realisierbarkeit mit sich.

In unserer Arbeitsgruppe wurde gezeigt, dass bei der Pyrolyse von Ferrocen/LiF-Mischungen elektrochemisch aktive Fe sowie Fe_3C Nanopartikel und Kohlenstoff-Nanostrukturen gebildet werden. Da LiF temperaturstabil und chemisch inert ist, nimmt es an der Pyrolysereaktion bei 500-900 °C nicht teil. Somit kann nach dieser Methode der entladene (lithiierte) Zustand von Metallfluorid Konversionsmaterialien (Mischung von Übergangsmetall M und LiF), in elektrochemisch aktiver, nanoskaliger Form, synthetisiert werden. Die durch den Prozess realisierte Einbettung der Metall- sowie LiF-Nanopartikel in eine Matrix aus graphitischen Nanostrukturen führt bei Verwendung dieser Nanokomposite als Elektrodenmaterialien in LIB zu einer sehr guten Zyklen- sowie Ratenfestigkeit [13,14].

In dieser Arbeit wurden erstmals Co/LiF/C, Ni/LiF/C sowie Mn/LiF/C Nanokomposite nach dieser Methode durch die Pyrolyse aus Mischungen von Cobaltocen, Nickelocen beziehungsweise Manganocen mit LiF synthetisiert. Als Reaktor wurde eine Swagelok®-Verschraubung mit einem Volumen von etwa 3,8 cm³ verwendet. Der Reaktor wurde in einer mit Argon gefüllten Glovebox mit etwa 0,8 g Metallocen und 0,33 g kugelmahlenem LiF in einem molaren Verhältnis von Metall zu LiF von 1:3 beschickt. Anschließend wurde der Reaktor, wie in Abbildung 12 gezeigt, in einem Quarzglasrohr fixiert, welches mit etwa 10 Umdrehungen pro Minute in einem Röhrenofen rotiert wurde. Pyrolysezeit und Temperatur wurden in mehreren Experimenten variiert. Nach der gewählten Reaktionsdauer wurde der Reaktor zum Abkühlen aus dem Ofen entnommen und die bei der Pyrolyse gebildeten Gase abgelassen. Danach wurde der Reaktor zur Weiterverarbeitung der Produkte in eine Glovebox gebracht.

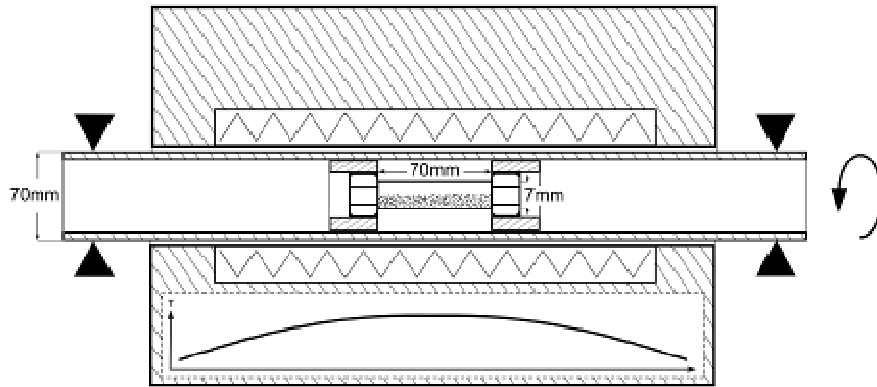


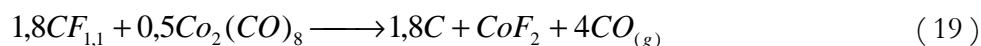
Abbildung 12: Schnitt durch den Röhrenofen in dem die Pyrolyse durchgeführt wurde. Der Reaktor ist zentral in einem Quarzglasrohr fixiert, welches langsam um seine Längsachse rotiert wird.

3.3 Synthese von CoF₂/C Nanokompositen durch reaktive Interkalation

Die reaktive Interkalation stellt eine neue Synthesemethode dar, mit der nanoskalige Metallfluoride in graphitischen Strukturen synthetisiert werden können. Der Prozess basiert auf der Reaktion eines Metallcarbonyls mit Graphitfluorid (CF_x) bei erhöhter Temperatur. Die Zersetzung des Metallcarbonyls führt zur Bildung von Metallnanopartikeln, welche durch die Reaktion mit CF_x fluoriert werden. Das CF_x dient also gleichzeitig als Fluorquelle sowie als Ausgangsstoff für die Bildung einer graphitischen Matrix.

Kürzlich wurde in unserer Arbeitsgruppe gezeigt, dass die Zersetzung von Fe(CO)₅ - CF_x Mischungen zu in Graphitstrukturen interkalierten FeF₂ Partikeln mit Abmessungen von ca. 10-12 nm Nanometern führt. Dieses Material zeigte als Kathodenmaterial eine hohe spezifische Kapazität im ersten Zyklus (576 mAh/g) sowie eine gute Zyklenstabilität [12].

In dieser Arbeit wurde eine analoge Reaktion unter Verwendung von Co₂(CO)₈ und CF_{1,1} untersucht. Co₂(CO)₈ ist bei Raumtemperatur ein Feststoff, welcher sich in einem Temperaturbereich von 35 bis 190 °C in Cobalt und Kohlenstoffmonoxid zersetzt [159]. Für die Bildung von CoF₂ sowie CO, als gasförmigem Nebenprodukt, kann folgende Summengleichung angegeben werden:



Die Reaktion wurde in einem Edelstahlreaktor durchgeführt, wie er auch bei der Metallocenpyrolyse verwendet wurde. Vor der Reaktion wurde das $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ mit $\text{CF}_{1,1}$ in einem molaren Verhältnis von 1:2 (Co:F) in einem Mörser vermischt und anschließend in einem Röhrenofen für 10 h unter Argonatmosphäre auf 300 °C erhitzt. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wurde der Überdruck aus dem Reaktor abgelassen und das erhaltene Produkt in einer Glovebox unter Argonatmosphäre entnommen.

3.4 Synthese von MnX durch Harnstoff-Glas-Route und Solvothermalsynthese

In dieser Arbeit wurden unterschiedliche manganhaltige Verbindungen, welche am Max-Planck-Institut für Kolloid- und Grenzflächenforschung (MPI-KGF) hergestellt wurden, als Elektrodenmaterialien getestet. Es handelt sich dabei um MnCO_3 Nanopartikel sowie Nanokomposite, bei denen $\text{MnN}_{0,43}$, MnO oder eine Mischung aus diesen Phasen, in einer Kohlenstoffmatrix eingebettet, vorliegen. Die $\text{MnN}_{0,43}/\text{C}$ und MnO/C Nanokomposite wurden mittels der sogenannten Harnstoff-Glas-Route hergestellt. Dabei wird einer Metallsalzlösung (in diesem Fall $\text{MnAc}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ in Methanol) Harnstoff zugesetzt, wodurch es zu einer Komplexbildung und Erhöhung der Viskosität der Lösung kommt. Nach Abdampfen von überschüssigem Lösungsmittel wird ein Glas erhalten. Daraus wird, durch thermische Behandlung unter Stickstoffatmosphäre bei 800-1000 °C, das $\text{MnN}_{0,43}/\text{C}$ Nanokomposit synthetisiert. Die MnO/C Nanokomposite beziehungsweise gemischtphasige $\text{MnN}_{0,43}\text{-MnO}/\text{C}$ Nanokomposite wurden erhalten, indem der Metallsalzlösung ein Polymer (Polyvinylpyrrolidon) zugesetzt und daraus ein Film hergestellt wurde, welcher bei 800 °C kalziniert wurde. In Abbildung 13 sind elektronenmikroskopische Aufnahmen der $\text{MnN}_{0,43}/\text{C}$ sowie der $\text{MnN}_{0,43}\text{-MnO}/\text{C}$ Nanokomposite gezeigt. Darin ist zu erkennen, dass das $\text{MnN}_{0,43}/\text{C}$ Nanokomposit aus 50-100 nm großen $\text{MnN}_{0,43}$ Nanopartikeln besteht, welche von Schichten graphitischen Kohlenstoffs umgeben sind.

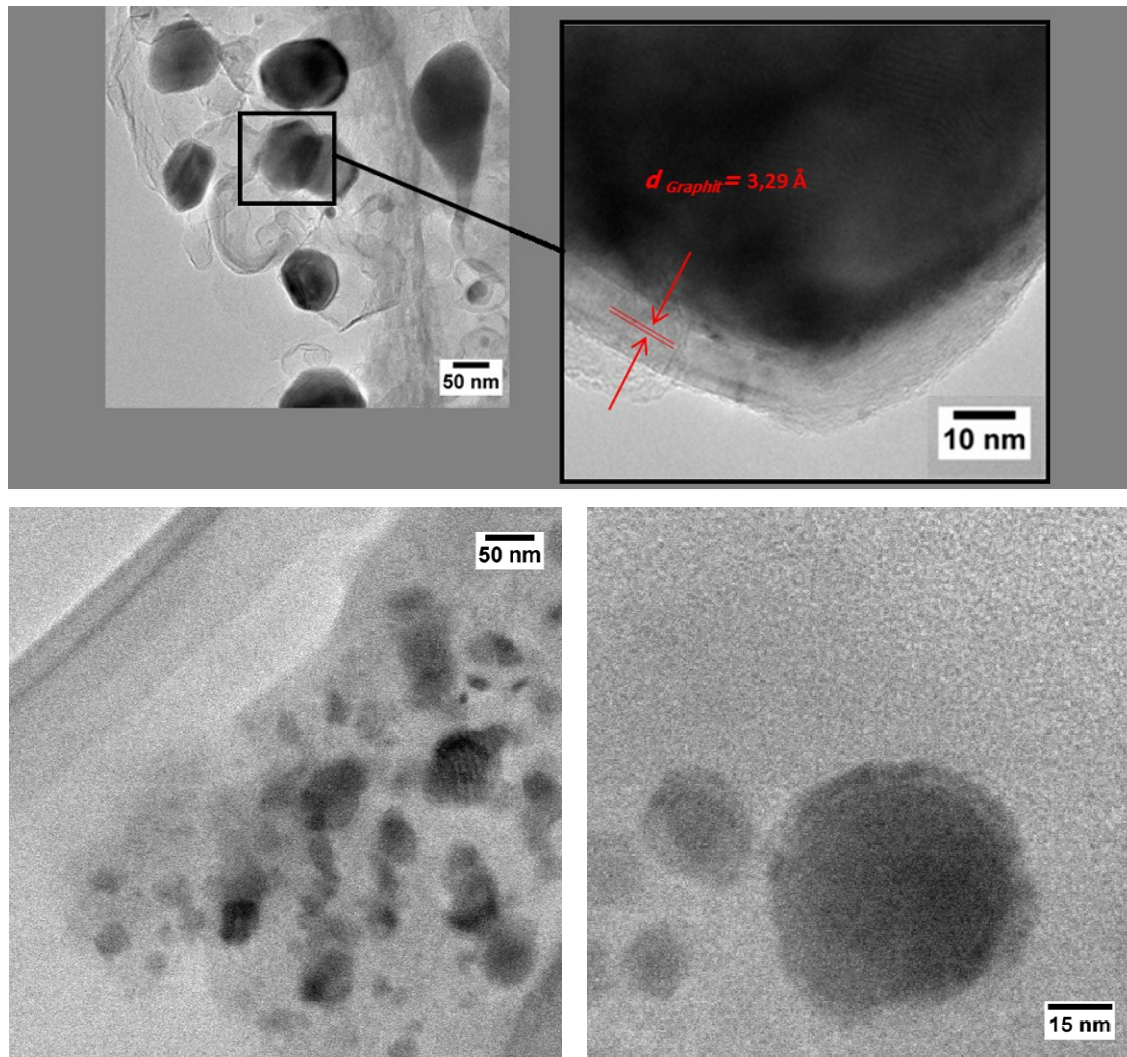


Abbildung 13: Elektronenmikroskopische Aufnahmen des in einer Urea-Glas-Route synthetisierten $\text{MnN}_{0,43}/\text{C}$ Nanokomposits (oben) sowie des $\text{MnN}_{0,43}\text{-MnO}/\text{C}$ Nanokomposits (unten) [160].

Die MnCO_3 Nanopartikel wurden mittels Solvothermalsynthese hergestellt. Dazu wurde eine Lösung von $\text{MnAc}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ und Harnstoff in Methanol in einem Autoklaven für 20 h auf 200 °C erhitzt. Während der Behandlung kommt es zur Ausfällung von MnCO_3 -Nanopartikeln. Die MnCO_3 Nanopartikel besitzen eine blütenartige beziehungsweise stäbchenartige Struktur, die in Abbildung 14 gezeigt ist.

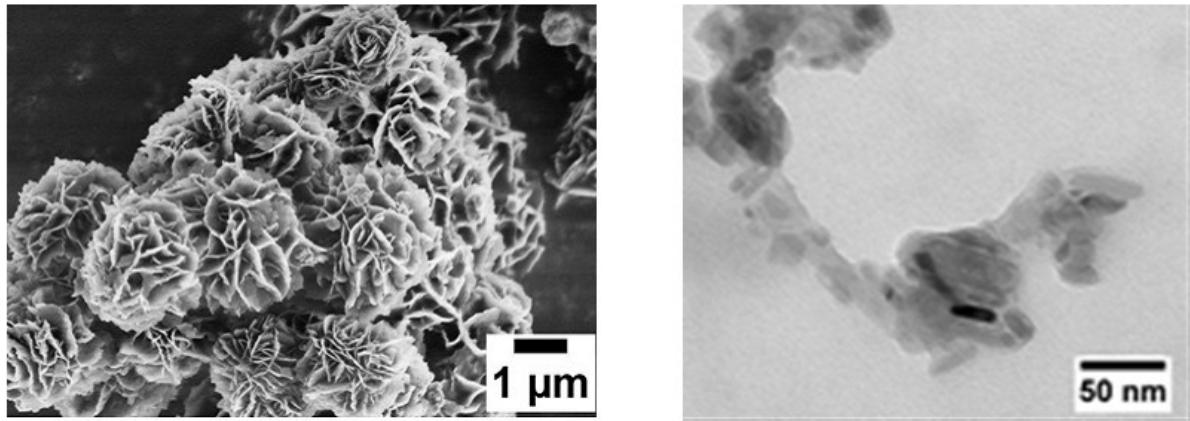


Abbildung 14: Raster- (links) und transmissions-elektronenmikroskopische Aufnahme (rechts) der am MPI durch Solvothermalsynthese hergestellten MnCO_3 Nanopartikel.

In Tabelle 2 ist der mittels Elementaranalyse bestimmte Kohlenstoffgehalt sowie die durch N_2 -Physisorptionsmessungen gemessene BET-Oberfläche der Materialien zusammengefasst:

Tabelle 2: Kohlenstoffgehalt und BET-Oberfläche der MnX Anodenmaterialien (* der Kohlenstoffanteil von MnCO_3 ist durch den CO_3 Gehalt bedingt).

Material	MnCO_3	MnO/C	$\text{MnN}_{0,43}/\text{C}$	$\text{MnO-MnN}_{0,43}/\text{C}$
Kohlenstoffgehalt [m.-%]	11,6 *	19,1	25	22,5
BET-Oberfläche [m^2/g]	54	<i>n.d.</i>	43	<i>n.d.</i>

4 Analytische Methoden

4.1 Röntgendiffraktometrie

Durch Röntgendiffraktometrie (XRD) können Informationen über die Kristallstruktur, Phasenzusammensetzung, mikroskopische Spannungen sowie Kristallitgrößen von Materialien erhalten werden. Da die Atomabstände in einem Kristallgitter im Bereich der Wellenlänge von Röntgenstrahlung liegen, wirken die Netzebenen in einem Kristall wie ein dreidimensionales Beugungsgitter. Bestrahlt man einen Kristall mit Röntgenstrahlen, treten unter einem Winkel θ Interferenzmaxima auf, wenn der Gangunterschied zwischen dem an mehreren Netzebenen mit dem Abstand d gebeugten Strahl ein ganzzahliges Vielfaches der Wellenlänge λ der Strahlung beträgt. Dies wird durch die Bragg'sche Gleichung ausgedrückt:

$$n \cdot \lambda = 2 \cdot d \cdot \sin(\theta) \quad (20)$$

Durch Vergleich der Lagen sowie der Intensitätsverhältnisse der beobachteten Reflexe mit den in Datenbanken wie der PDF-Datenbank („Powder Diffraction File“ [161]) hinterlegten, können Rückschlüsse über die in einer Probe enthaltenen kristallinen Phasen gewonnen werden.

Je nach verwendeter Wellenlänge können Atome in dem untersuchten Material auch zu Fluoreszenz angeregt werden. Insbesondere bei Elementen, deren Ordnungszahlen knapp unterhalb der des Anodenmaterials der Röntgenquelle liegen, kann ein großer Teil der Röntgenstrahlung absorbiert werden, was zu sehr schlechten Signal-zu-Rausch Verhältnissen führt [162]. So eignet sich die häufig verwendete Röntgenstrahlung von Kupfer nur eingeschränkt zur Charakterisierung von eisen- und cobalthaltigen Proben. Aus diesem Grund wurde in dieser Arbeit auch eine Molybdän-Röntgenquelle zur Messung von Röntgendiffraktogrammen eingesetzt.

Für die Messungen mit Molybdän-Röntgenquelle wurde ein „X’pert Pro“ Gerät von Philips verwendet. Messungen mit Cu-Strahlung wurden mit einem „D8 Advance“ von Bruker durchgeführt. In allen Fällen wurden die Messungen in Bragg-Brentano Geometrie durchgeführt (s. Abbildung 15). Dabei werden Röntgenquelle sowie Detektor jeweils kreisförmig um die Probe bewegt. Dadurch wird erreicht, dass die vom Röhrenfokus ausgehenden und an der Probe unter demselben Winkel gebeugten Strahlen wieder im Detektor zusammentreffen [163].

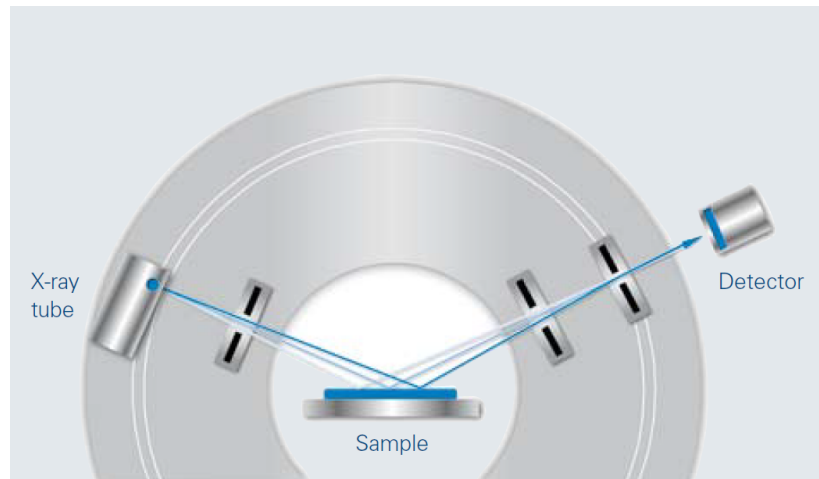


Abbildung 15: Schematische Darstellung der Bragg-Brentano Geometrie [164].

Bei luftempfindlichen Proben wurden spezielle gasdichte Probenhalter verwendet, welche in der Glovebox unter Argonatmosphäre befüllt wurden.

Rietveld-Verfeinerung

Mittels Rietveld-Verfeinerungen von Röntgendiffraktogrammen können unter anderem Phasenanteile quantifiziert werden oder Mikrostrukturparameter bestimmt werden. Dazu wird das Röntgendiffraktogramm durch Anpassung analytischer Funktionen an die Messdaten ausgedrückt. Die Anpassung der Funktionsparameter erfolgt durch eine Minimierung der Abweichung der berechneten Intensität $y_{n,c}$ von der beobachteten Intensität $y_{n,o}$ für jeden Messpunkt, wozu die Methode der kleinsten Quadrate verwendet wird:

$$S = \sum w_n |y_{n,o} - y_{n,c}|^2 \rightarrow \text{Minimum} \quad (21)$$

Der Wichtungsparemeter w_n wird häufig über die Standard-Unsicherheit der Messung $\sigma[y_{n,o}]$ festgelegt:

$$w_n = \frac{1}{\sigma^2[y_{n,o}]} \quad (22)$$

Die Berechnung der Intensitäten $y_{n,c}$ erfolgt nach folgender Gleichung, bei der die in Tabelle 3 aufgeführten Parameter einfließen [165]:

$$y_{n,c} = s \sum_K H_K \cdot L_K \cdot P_K \cdot A \cdot S_r \cdot E_X \cdot |F_K|^2 \cdot \Phi \cdot (2\theta_n - 2\theta_K) + y_{n,b} \quad (23)$$

Tabelle 3: Parameter der Rietveld-Verfeinerung.

<i>Parameter</i>		<i>Parameter</i>	
s	Skalierungsfaktor	K	h,k,l eines Braggreflexes
H _K	Flächenhäufigkeitsfaktor	L _K	Lorentz- und Polarisationsfaktor
P _K	Texturfaktor	S _r	Faktor f. Oberflächenrauigkeit
A	Absorptionsfaktor	Φ	Reflexprofilfunktion
E _X	Extinktionsfaktor	F _K	Strukturfaktor
2θ _K	Berechnete Position Bragg-Peak m. Korrektur Nullpunktverschiebung Detektor		
y _{n,b}	Untergrundintensität am n-ten Messpunkt		

Die Güte der Verfeinerung kann mittels unterschiedlicher Kennwerte beurteilt werden, wie zum Beispiel dem χ^2 -Wert, der mit der Anzahl der Messpunkte N und der Standardunsicherheit der Messung $\sigma[y_{n,o}]$ wie folgt definiert ist:

$$\chi^2 = 1/N \sum (y_{n,c} - y_{n,o})^2 / \sigma^2[y_{n,o}] \quad (24)$$

Nähert sich χ^2 einem Wert von 1 an bedeutet dies, dass das für die Verfeinerung verwendete Modell eine bessere Übereinstimmung mit den Messdaten liefert [166].

In dieser Arbeit wurden Rietveld-Verfeinerungen mit den Programmen „Topas“ und „Fullprof“ durchgeführt, um Phasenanteile abzuschätzen und Kristallitgrößen sowie Mikrodehnungen mittels der WPPF-Methode (s.u.) zu berechnen.

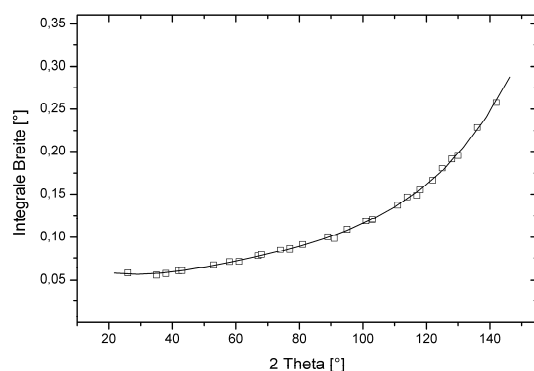
Bestimmung von Kristallitgrößen und Mikrodehnungen

In einem realen Kristallgitter liegen Störungen in der Periodizität des Gitters durch Defekte, Verzerrungen und Korngrenzen vor, welche Auswirkungen auf die Interferenzphänomene (Lagen und Breite beziehungsweise Form der beobachteten Reflexe) haben. Durch eine detaillierte Analyse von Röntgendiffraktogrammen lassen sich daher auch Informationen über die in der Probe vorliegenden Kristallitgrößen oder Mikrospannungen erhalten.

Die endliche Kristallitgröße sowie Mikrodehnungen führen zu einer Verbreiterung der Reflexe in Röntgendiffraktogrammen die quantitativ ausgewertet werden kann. Während die Halbwertsbreite H die Breite eines Reflexes bei halber Höhe darstellt, ist die integrale Breite B eines Reflexes als der Quotient aus Reflexfläche A und Reflexhöhe h definiert:

$$B = \frac{A}{h} \quad (25)$$

Neben den probenbedingten Effekten bewirken auch apparative Einflüsse wie Divergenz des Röntgenstrahls, Wellenlängenverteilung des Emissionsprofils sowie räumliche Ausdehnung der Röntgenquelle, eine Verbreiterung der Reflexe [167]. Der instrumental bedingte Anteil der Reflexverbreiterung B_{instr} des zur Kristallit- beziehungsweise Mikrodehnungsanalyse eingesetzten Diffraktometers Bruker D8 wurde an einem Korund Standard gemessen und durch einen polynomialen Fit die B_{instr} Werte für die jeweiligen θ Werte interpoliert. Abbildung 16 zeigt die instrumentale Reflexverbreiterung in Abhängigkeit vom Beugungswinkel sowie die Werte des gefitteten Polynoms: $B_{\text{instr}} = A \cdot \theta^4 + B \cdot \theta^3 + C \cdot \theta^2 + D \cdot \theta + E$



Parameter	Wert
A	0,0000000020069726
B	-0,0000004944045014
C	0,0000517631338340
D	-0,0018536503785685
E	0,0772213182561829
R ² (Bestimmtheitsmaß)	0,999

Abbildung 16: Links: Instrumentale Reflexbreite B_{instr} des Diffraktometers Bruker D8 in Abhängigkeit vom Beugungswinkel, gemessen an einem Korundstandard. Die Linie gibt den polynomialen Fit der Messpunkte wieder; rechts: Parameter der polynomialen Interpolation.

Das beobachtete Profil $h(x)$ stellt eine Faltung aus der instrumental verbreiterten Funktion $f(x)$ und der durch die Probe verbreiterten Funktion $g(x)$ dar:

$$h(x) = f(x) \circ g(x) \quad (26)$$

Um die beiden Einflüsse voneinander zu separieren, müssen die Funktionen entfaltet werden. Für lorentz- beziehungsweise gaußförmige Reflexe bestehen zwischen der beobachteten Reflexbreite B_{obs} , der instrumental bedingten Verbreiterung B_{instr} , sowie dem durch die Probe verursachten Anteil B_{spec} , folgende Zusammenhänge [168]:

$$B_{obs} = B_{spec} + B_{instr} \text{ (für lorentzförmige Profile)} \quad (27)$$

$$B_{obs}^2 = B_{spec}^2 + B_{instr}^2 \text{ (für gaußförmige Profile)} \quad (28)$$

Nach Scherrer ist die durch die Probe verursachte Reflexverbreiterung umgekehrt proportional zu der volumetrisch gemittelten Größe von kohärent streuenden Domänen D_s [167]:

$$B_{spec} = \frac{K \cdot \lambda}{D_s \cdot \cos(\theta)} = B_D \quad (29)$$

Sind die Kristallite eines Materials nicht durch Defekte in mehrere Domänen unterteilt, entspricht D_s einer mittleren Kristallitgröße. Die Proportionalitätskonstante („Scherrerkonstante“) K hängt von der Kristallitform, der Kristallitgrößenverteilung und Art der Reflexbreitenbestimmung ab. Für kubische Kristallite und integrale Reflexbreiten liegt K im Bereich 1 bis 1,15; in dieser Arbeit wurde ein Wert von 1 angenommen [170].

Liegen in der Probe Mikrospannungen durch Defekte im Kristallgitter vor, führen diese durch lokale Verzerrung des Kristallgitters zu einer Reflexverbreiterung B_{str} , und die probenbedingte Reflexverbreiterung setzt sich wie folgt zusammen:

$$B_{spec} = B_D + B_{str} \quad (30)$$

Stokes und Wilson zeigten 1944 den Einfluss von Mikrodehnungen ε auf die Reflexverbreiterung in Abhängigkeit vom Beugungswinkel [171]:

$$B_{str} = 4 \cdot \varepsilon \cdot \tan(\theta) \quad (31)$$

Durch Einsetzen von Gl. (29) und (31) in (30) erhält man, unter Annahme lorentzförmiger Reflexe, für die gesamte probenbedingte Reflexverbreiterung folgenden Zusammenhang:

$$B_{spec} = \frac{K \cdot \lambda}{D \cdot \cos(\theta)} + 4\varepsilon \tan(\theta) \quad (32)$$

Die unterschiedlichen Winkelabhängigkeiten von B_D und B_{str} ermöglichen eine Separation der beiden Einflüsse, indem man in einem sogenannten Williamson-Hall Plot $(B_{obs} - B_{instr}) \cdot \cos(\theta)$ über $4 \cdot \sin(\theta)$ aufträgt [172]. Es ergibt sich, wie in Abbildung 17 dargestellt, näherungsweise eine Gerade, aus deren Ordinatenschnittpunkt die Kristallitgröße D und deren Steigung die Mikrodehnungen ε berechnet werden können.

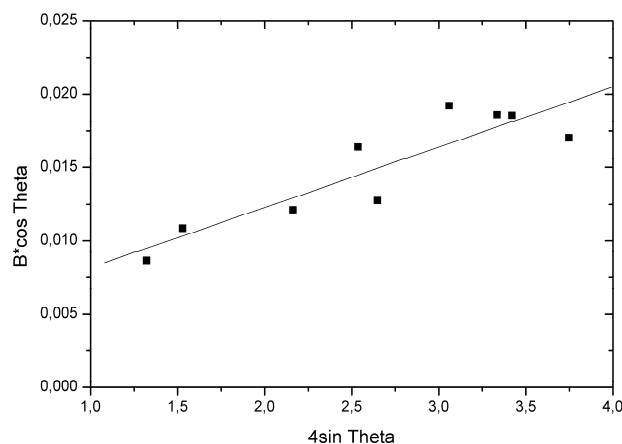


Abbildung 17: Williamson-Hall Plot eines Materials mit signifikantem Beitrag von Mikrodehnungen zur Reflexverbreiterung.

Häufig wird, wie auch in dem gezeigten Beispiel, eine Abweichung der Messdaten von dem theoretisch linearen Zusammenhang beobachtet. Dies kann durch anisotrope Mikrospannungen oder unsymmetrische Kristallitgeometrien bedingt sein, da diese zu hkl -abhängigen Reflexverbreiterungen führen. In einem solchen Fall stellt der nach diesem Verfahren ermittelte Wert der Kristallitgröße beziehungsweise der Mikrodehnung einen Mittelwert über alle Raumrichtungen dar [171,173]. Um die Anisotropieeffekte genauer zu untersuchen, müssen jedoch andere Methoden (siehe unten) angewendet werden.

In vielen Fällen lassen sich die Reflexe von Röntgendiffraktogrammen nicht hinreichend genau durch eine reine Lorentz- oder Gaußfunktion beschreiben, sondern weisen die Form einer Voigt-Funktion auf, welche eine Faltung aus Lorentz- und Gaußfunktion darstellt [174]. Es existieren verschiedene Modelle, die den Ursprung von Gauß- und Lorentzanteil im Profil erklären. Ursprünglich wurde der Lorentzanteil des Profils Kristallitgrößeneffekten und der Gaußanteil Mikrospannungseffekten zugeschrieben. Dieser sogenannte „Single Line“ Ansatz hat sich jedoch in vielen Fällen als zu starke Vereinfachung herausgestellt [175]. Genauere Ergebnisse werden mit der sogenannten „Double-Voigt-Methode“ erzielt. Dabei wird davon ausgegangen, dass Mikrospannungen und kleine Kristallitgrößen jeweils sowohl zu Gauß- als auch zu Lorentzanteilen in den Profilen führen. Daher werden die Auswirkungen beider Einflüsse in diesem Ansatz durch Voigt-Funktionen beschrieben [174,176,177].

In dieser Arbeit wurde die Double-Voigt-Methode in einem „Whole Powder Pattern Fitting“ (WPPF) Verfahren angewendet. Dabei wird zunächst die Funktion des instrumentalen Einflusses $f(x)$ anhand einer makrokristallinen und weitgehend spannungsfreien Referenzprobe ermittelt. Die durch Faltung mit der Probenfunktion $g(x)$ erhaltene Funktion $h(x)$ wird mittels einer Rietveld-Verfeinerung an die gemessenen Daten angepasst. Um die numerische Berechnung zu vereinfachen, wird die Voigt Funktion bei solchen Methoden in der Praxis durch eine Pseudo-Voigt Funktion $pV(X)$ angenähert [178]. Die Pseudo-Voigt Funktion ist eine Linearkombination aus einer Lorentzfunktion $L(X)$ und einer Gaußfunktion $G(X)$:

$$pV(X) = \eta \cdot L(X) + (1 - \eta) \cdot G(X) \quad 0 \leq \eta \leq 1 \quad (33)$$

Das WPPF wurde in dieser Arbeit mit dem Programm „Fullprof“ [179] durchgeführt. Für die Anpassung von $f(x)$ als auch $g(x)$ wurde die Thomson-Cox-Hastings (TCH) Formulierung der Pseudo-Voigt Funktion verwendet, um den Gauß- und Lorentzanteil der Reflexhalbwidthsbreite H_G beziehungsweise H_L zu berechnen:

$$H_G^2 = (U + (1 - \xi))^2 D_{ST}^2(\alpha_D) \tan^2 \Theta + \frac{I_G}{\cos^2 \Theta} \quad (34)$$

$$H_L = \underbrace{(X + \xi \cdot D_{ST}(\alpha_D)) \tan \Theta}_{\text{Mikrospannung}} + \underbrace{\frac{Y + F(\alpha_Z)}{\cos \Theta}}_{\text{Kristallitgröße}} \quad (35)$$

Aus den Parametern U , α_D und X können die Mikrodehnungen berechnet werden, aus Y , I_G und α_Z die Kristallitgröße. Dabei sind $D_{ST}(\alpha_D)$ und $F(\alpha_Z)$ Funktionen, die je nach Modell für die Kristallitgrößen- bzw. Mikrodehnungsberechnung variieren. So können die durch anisotrope Mikrospannungen oder anisotrope Kristallitgeometrien bedingten, hkl -abhängigen Reflexverbreiterungen, modelliert werden. ζ ist ein Mischungsfaktor, um Lorentzanteile der Mikrodehnungen zu berücksichtigen [178,180]. Die durch axiale Divergenz der Röntgenstrahlung bedingte Asymmetrie der Reflexe wird in dem Modell nach dem Ansatz von Finger modelliert [181].

Die zunächst mittels der Rietveld-Verfeinerung berechneten Halbwertsbreiten werden im nächsten Schritt in integrale Breiten umgerechnet. Anschließend werden die mikrodehnungsbeziehungsweise kristallitgrößenbedingten Gauß- und Lorentzanteile miteinander kombiniert und daraus B_D und B_{str} erhalten (für die mathematischen Zusammenhänge sei auf die Literatur verwiesen [182]). Aus den integralen Breiten können nach Gl. (29) und (31) Kristallitgrößen beziehungsweise Mikrospannungen berechnet werden.

4.2 Raman Spektroskopie

Wird ein Material mit monochromatischem Licht bestrahlt, wird ein kleiner Teil der Strahlung an den Elektronen der Atome beziehungsweise Moleküle gestreut. Eine Analyse des Streulichts kann Auskünfte über Struktur und Zusammensetzung der Probe geben. Der Hauptteil des Streulichts hat die gleiche Wellenlänge wie das einfallende Licht. Es wird durch elastische Wechselwirkung der Photonen mit den Molekülen verursacht und als Raleigh-Streulicht bezeichnet. In geringerem Ausmaß kann es auch zu inelastischen Wechselwirkungen kommen. Dabei führt die Energieübertragung zwischen Photon und Molekül zu einer Verschiebung der Wellenlänge des Streulichts gegenüber der des einfallenden Lichts. Dieser Effekt wurde nach C. V. Raman benannt, der ihn 1928 zusammen mit K. S. Krishan als Erster beschrieb [183]. Er stellt die Grundlage für die Raman Spektroskopie dar.

Abbildung 18 zeigt schematisch die Energiezustände bei der Raleigh- und der Ramanstreuung. Die Moleküle werden durch die Wechselwirkung mit den Photonen zunächst auf ein virtuelles Niveau angehoben. Bei der Raleighstreuung relaxiert das angeregte Molekül

unter Emission eines Photons zurück in den Grundzustand. Die Frequenz des gestreuten Lichts entspricht daher der des einfallenden Lichts. Daneben können inelastische Wechselwirkungen zu einem Energieverlust oder -gewinn der gestreuten Photonen führen. Dadurch ist die Wellenlänge des Streulichts gegenüber der des einfallenden Lichts entweder zu längeren oder kürzeren Wellenlängen verschoben. Dies wird als Stokes- beziehungsweise Anti-Stokes Ramaneffekt bezeichnet. Das Stokes-Spektrum wird durch Moleküle verursacht, welche nach der Anregung in einen Energiezustand oberhalb des Grundzustands übergehen. Das gestreute Licht besitzt in diesem Fall eine niedrigere Energie als das einfallende Licht, und die Wellenlänge des Streulichts ist dementsprechend rotverschoben. Das Anti-Stokes-Spektrum entsteht durch Moleküle, welche sich in einem angeregten Zustand befinden und durch die Wechselwirkung auf ein niedrigeres Energieniveau übergehen. Die damit einhergehende Erhöhung der Photonenenergie führt zu einer Blauverschiebung des Streulichts. Da sich bei Raumtemperatur die meisten Moleküle im Grundzustand befinden, ist die Intensität der Anti-Stokes Linien niedriger als die der Stokes Linien. Daher werden meist Letztere zur Charakterisierung von Materialien herangezogen [184,185].

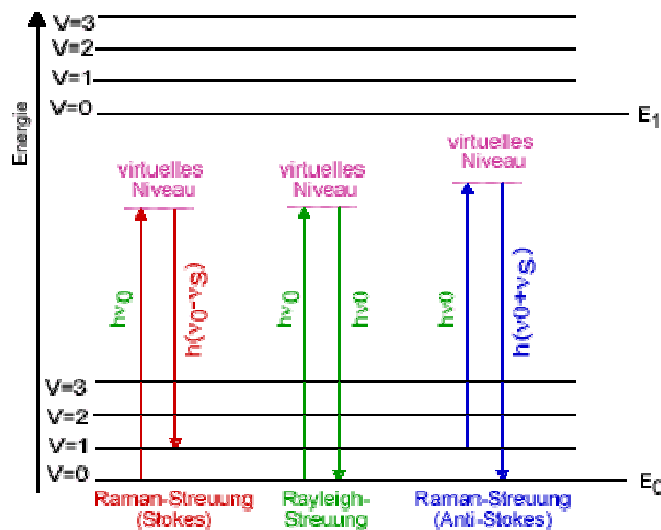


Abbildung 18: Schematische Darstellung der Energiezustände bei der Raman-Streuung und der Raleigh Streuung [186].

Die Raman Spektroskopie ist beispielsweise zur Charakterisierung von Kohlenstoff Nanostrukturen sehr gut geeignet. Je nach Morphologie und Bindungsverhältnissen werden typische Schwingungsbanden beobachtet [187–191]. Einige dieser Banden sind in Abbildung 19 dargestellt:

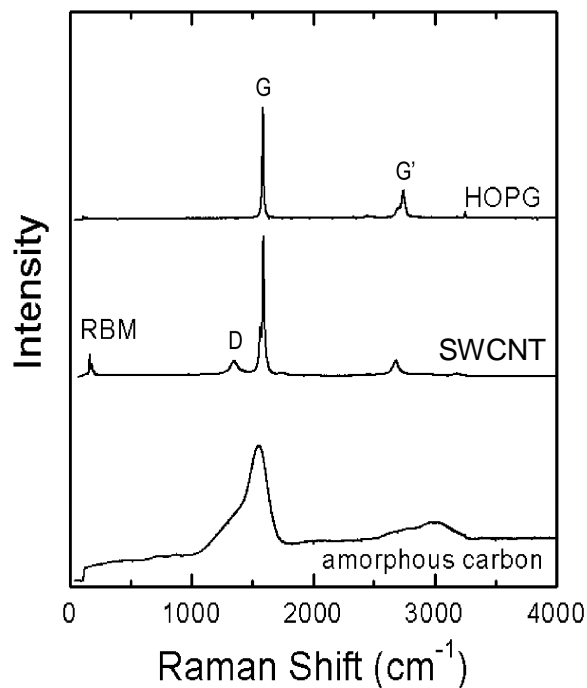


Abbildung 19: Raman Spektren mit Kennzeichnung der Hauptschwingungsbanden von verschiedenen sp^2 Kohlenstoffmaterialien: HOPG (Graphit), SWCNT (einwandige Kohlenstoffnanoröhre) und amorphous carbon (amorpher Kohlenstoff) ([187], modifiziert).

Die Streckschwingung der C-C Bindung sp^2 -hybridisierter Kohlenstoffverbindungen wie z.B. Graphit, sowie kettenförmiger Moleküle wie Olefinen, führt zu einer charakteristischen Schwingungsbande bei einer Wellenzahl von 1585 cm^{-1} , welche als G-Bande bezeichnet wird. Monokristalliner und nahezu defektfreier Graphit kommt in der Natur nicht vor, kann aber künstlich hergestellt werden (z.B. sogenannter „highly oriented pyrolytic graphite“, HOPG). Letzterer zeigt nur diese eine Schwingungsbande sowie eine durch Doppelresonanzen verursachte Bande G'.

Liegen Strukturdefekte, beispielsweise durch beschränkte Größen von sp^2 -Domänen, Anwesenheit von Kohlenstoffatomen in sp^3 -Hybridisierung oder Verunreinigungen vor, werden zusätzliche Moden Raman-aktiv. Dies wird durch Doppelresonanzprozessen an den Defekten verursacht [192]. In den meisten graphitischen Materialien ist von den Defektbanden die sogenannte D-Bande am stärksten ausgeprägt. Abbildung 20 zeigt die Bewegung der Kohlenstoffatome bei den G- und D-Moden.

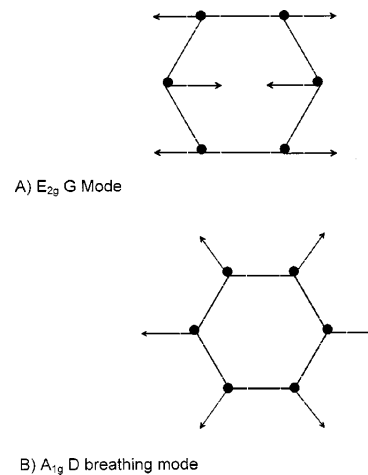


Abbildung 20: Bewegung der Kohlenstoffatome der G- und D-Moden [193].

Die Frequenz der D-Mode ist abhängig von der Wellenlänge der Erregungsstrahlung und liegt bei einer Anregungswellenlänge von 533 nm bei etwa 1350 cm^{-1} Wellenzahlen [191,194]. Je nach Defektstruktur werden noch weitere Moden bei 1200, 1620, 2700 und 3180 cm^{-1} beobachtet, welche als I, D', G' und 2G bezeichnet werden [188,195]. Defekte können außerdem eine Verschiebung der Frequenz der G-Mode und eine Verbreiterung der Reflexe verursachen [193,196,197].

Ein- und zweiwandige Kohlenstoffnanoröhren zeigen zusätzlich sogenannte „radial breathing modes“ bei Wellenzahlen im Bereich von $120\text{--}350\text{ cm}^{-1}$. Dies sind Schwingungen in Radialrichtung der Nanoröhren, welche einer „atmenden“ Bewegung der Röhren gleichen und deren Frequenz vom Durchmesser der Röhren abhängt [187]. Bei Nanoröhren mit mehr als zwei Wandungen („Multi Walled Carbon Nanotubes“ MWCNT) werden diese Moden nicht mehr beobachtet [195].

In dieser Arbeit wurde ein konfokales WiTec (WiTec GmbH) CRM200 Raman Mikroskop mit einer Anregungswellenlänge von 633 nm verwendet. Bei jeder Probe wurden 10 Messungen mit jeweils 30 Sekunden Messzeit an unterschiedlichen Stellen der Probe durchgeführt um lokale Inhomogenitäten der Probe auszugleichen.

4.3 Elektronenmikroskopie

Die Elektronenmikroskopie ist ein bildgebendes Verfahren bei dem die Kurzwelligkeit von Elektronenstrahlen ausgenutzt wird, um sehr hohe Vergrößerungen zu erreichen. Es wird zwischen Rasterelektronenmikroskopen (REM) und Transmissionselektronenmikroskopen (TEM) unterschieden.

In einem REM werden Proben durch einen Elektronenstrahl abgetastet. Dabei werden Elektronen zurückgestreut und Sekundärelektronen emittiert. Die Elektronen werden detektiert, um daraus Bilder der Probenoberfläche mit einer Auflösung von wenigen Nanometern und großer Tiefenschärfe zu generieren [198].

Der Aufbau eines TEM ähnelt dem eines optischen Mikroskops, jedoch werden statt optischer magnetische Linsen eingesetzt. Die Probe, welche dünner als ca. 100 nm sein muss, wird mit dem durch diese Linsen geführten Elektronenstrahl durchstrahlt. Der Bildkontrast entsteht einerseits dadurch, dass die Elektronen, abhängig von der Kernladungszahl sowie der Anzahl der passierten Atome, unterschiedlich stark gestreut werden. Bei kristallinen Proben wird der Bildkontrast außerdem durch Beugung des Elektronenstrahls am Kristallgitter beeinflusst.

Mittels TEM lassen sich, je nach Gerät und Probe, Auflösungen bis hin zu Bruchteilen eines Nanometers erzielen. In der hochauflösenden Transmissionselektronenmikroskopie („High Resolution Transmission Electron Microscopy“, HRTEM) werden Interferenzeffekte zwischen Elektronenstrahl und der Kristallstruktur ausgenutzt, wodurch atomare Auflösung erreicht werden kann. Die Analyse der durch Beugung des Elektronenstrahls an kristallinen Bereichen der Probe verursachten Beugungsmuster bezeichnet man als „selected area electron diffraction“ (SAED). Mittels dieses Verfahrens kann die lokale Kristallstruktur beziehungsweise die Phasenzusammensetzung der Probe bestimmt werden.

Im STEM („scanning transmission electron microscopy“) Modus wird die Probe mit dem Elektronenstrahl wie bei einem REM gerastert, allerdings mit besserer Auflösung und Bildqualität. Je nachdem ob die transmittierten oder die gebeugten Elektronen zur Bildgebung genutzt werden, spricht man von Hellfeld („bright-field“) oder Dunkelfeld („dark field“) Aufnahmen. Ein besonders guter Massendickenkontrast kann durch das „high angle annular dark

field“ (HAADF) Verfahren erreicht werden, bei dem ein ringförmiger Weitwinkel-Detektor verwendet wird [199].

Durch Wechselwirkung des Elektronenstrahls mit der Probe im REM oder TEM wird Röntgenstrahlung mit einer für unterschiedliche Elemente charakteristischen Wellenlänge frei. Diese Röntgenstrahlung kann mittels eines separaten Detektors analysiert werden und zur Elementaranalyse genutzt werden. Dieses Verfahren wird als Energiedispersive Röntgenspektroskopie („Energy Dispersive X-ray Spectroscopy“, EDX) bezeichnet.

In dieser Arbeit wurde ein REM „LEO 1530 Gemini“ von Zeiss genutzt. Dafür wurden die Proben entweder auf selbstklebende Kohlenstoff-Folien (Leittabs) oder kleinen Bruchstücken von Siliziumwafern aufgebracht. Es wurden Beschleunigungsspannungen zwischen 10 und 20 keV verwendet. Die TEM Untersuchungen wurden mit einem bildkorrigierten FEI Titan 80-300 durchgeführt, welches mit einem Gatan Imaging Filter Tridem 863 und einem EDAX s-UTW EDX Detektor ausgerüstet ist; die Beschleunigungsspannung betrug 300 kV. Die TEM Proben wurden aus einer Dispersion des zu untersuchenden Materials in Pentan hergestellt. Ein Tropfen der Dispersion wurde auf ein kleines Kohlenstoffnetz getropft und vor der Untersuchung in der Glovebox getrocknet. Für die Messung wurden die Netze unter Ar-Atmosphäre in einem abgedichteten Behälter zum TEM transferiert, wodurch der Luftkontakt während der Probenmontage auf einige Sekunden beschränkt werden konnte.

Partikelgrößenbestimmung aus TEM und REM-Aufnahmen

Wie sich zeigte, verhält LiF sich sensitiv dem Elektronenstrahl gegenüber und es tritt eine Veränderung und Zersetzung während der Bestrahlung mit dem energieintensiven Elektronenstrahl im TEM ein. Dies verhinderte eine Analyse der Partikel- beziehungsweise Kristallitgrößen mittels TEM, weshalb eine Methode entwickelt wurde, mit der sich die Partikelgrößen im REM bei Beschleunigungsspannungen von 10 kV bestimmen ließ. Dazu wurde eine hochverdünnte Dispersion von 50 µg LiF in 4 ml Isopropanol 10 min in einem Ultraschallbad dispergiert, auf ein Si-Substrat aufgebracht und anschließend getrocknet. Dadurch wurde erreicht, dass LiF Primärpartikel räumlich getrennt auf dem Si Wafer zu liegen kamen, und sich so die Partikelgröße ausmessen ließ. Nach dem Trocknen wurde eine Schicht Gold (4 nm) mit einem „Cressington 108auto“ Sputtercoater (9 s bei einem Strom von 20 mA) aufgesputtert, um die elektrostatische Aufladung des LiF zu reduzieren.

Die mittleren Partikelgrößen von Cobaltpartikeln wurden aus HAADF-STEM Aufnahmen bestimmt. Sowohl bei LiF als auch bei Co wurden die Partikelgrößen d von mehreren hundert Partikeln ausgemessen. Dabei wurde der maximale Durchmesser für alle Partikel entlang derselben Richtung bestimmt, wodurch eine Mittelung, bei von sphärischer Form abweichenden Partikeln, erzielt wurde. Die Durchmesser der Partikel waren näherungsweise logarithmische-normalverteilt. Der mittleren Partikeldurchmesser \bar{d}_{REM} wurde bestimmt, indem an die Durchmesserverteilung mittels dem Programm MATLAB eine logarithmische Normalverteilung $f(d)$ angepasst wurde [200]:

$$f(d) = \frac{1}{d \cdot \sqrt{2\pi \ln(1+c)}} \cdot \exp \left\{ -\ln^2 \left[\frac{d}{\bar{d}_{REM}} \cdot \frac{\sqrt{1+c}}{2 \ln(1+c)} \right] \right\} \quad (36)$$

Mit dem dimensionslosen Verhältnis c :

$$c = \frac{\sigma_{Vert}^2}{\bar{d}^2} \quad (37)$$

Die Standardabweichung σ_{Vert} charakterisiert die Form der logarithmischen Normalverteilung. Wie in Abbildung 21 gezeigt, wird die Verteilung mit zunehmenden Werten von σ_{Vert} asymmetrischer. Sie wird in dieser Arbeit als Fehlerbalken zu den Partikelgrößen angegeben und darf nicht mit der Standardabweichung σ_{Err} verwechselt werden, welche die Streuung der Messwerte durch Messungenauigkeiten charakterisiert.

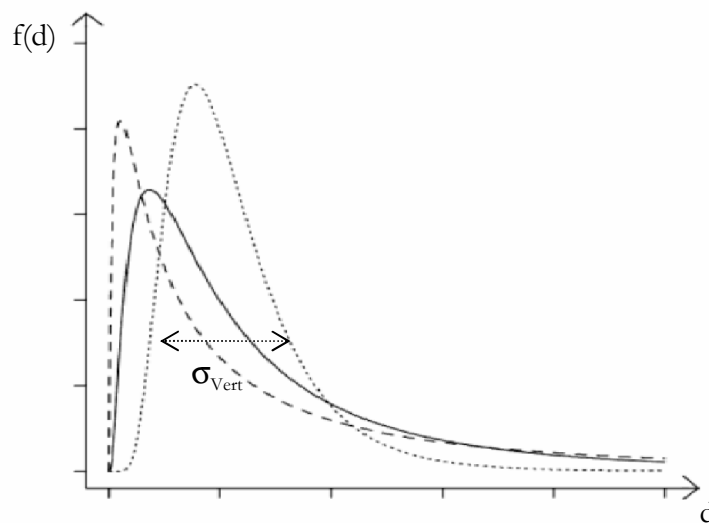


Abbildung 21: Form der logarithmischen Normalverteilungen mit unterschiedlichen Standardabweichungen σ_{Vert} ($\sigma_{Vert} = 0,5$ (...), $\sigma_{Vert} = 1$ (—) und $\sigma_{Vert} = 1,5$ (---)) [201].

Um σ_{Err} abzuschätzen wurde die Partikelgröße von sechs Proben einer Charge kugelmahlenen Lithiumfluorids bestimmt. Wie in Tabelle 4 dargestellt, liegt die Standardabweichung des mittleren Durchmessers $\sigma_{\text{err}}(\bar{d}_{\text{REM}})$ bei 2,5 nm, was bei dem mittleren Partikeldurchmesser von 58 nm einem relativen Fehler von 4,3 % entspricht.

Tabelle 4: Fehlerbestimmung bei der Partikelgrößenbestimmung von LiF mittels REM-Aufnahmen.

<i>Anzahl der Messungen</i>	$\bar{d}_{\text{REM}} [\text{nm}]$	$\sigma_{\text{err}}(\bar{d}_{\text{REM}}) [\text{nm}]$	<i>Rel. Fehler [%]</i>
6	58	2,5	4,3

Die Methode liefert also reproduzierbare Werte, ist jedoch als Abschätzung der oberen Grenze der Primärpartikelgröße anzusehen. Aufgrund der beschränkten Auflösung kann nicht ausgeschlossen werden, dass kleine Partikel in den REM-Aufnahmen übersehen werden oder Agglomerate mehrerer Partikel als einzelne gezählt werden.

4.4 Oberflächenbestimmung durch Physisorptionsmessungen

Unter Physisorption versteht man die Anlagerung von Gasmolekülen durch Van-der-Waals Kräfte an die Oberfläche eines Materials (Sorbent) [202]. Mittels Physisorptionsmessungen kann die spezifische Oberfläche und Porosität von Proben bestimmt werden. Dazu wird auf eine zunächst bei erhöhter Temperatur evakuierte Probe ein definiertes Volumen eines Analyse-gases (meist Stickstoff) bei tiefer Temperatur geleitet. Aus dem sich einstellenden Druck P über der Probe, welcher meist relativ zum Sättigungsdampfdruck P_0 angegeben wird, sowie dem bekannten Gasvolumen, kann die adsorbierte Gasmenge V berechnet werden. Die Auftragung von V über P/P_0 bei konstanter Temperatur wird als Sorptionsisotherme bezeichnet. Ein Beispiel dafür ist in Abbildung 22 dargestellt:

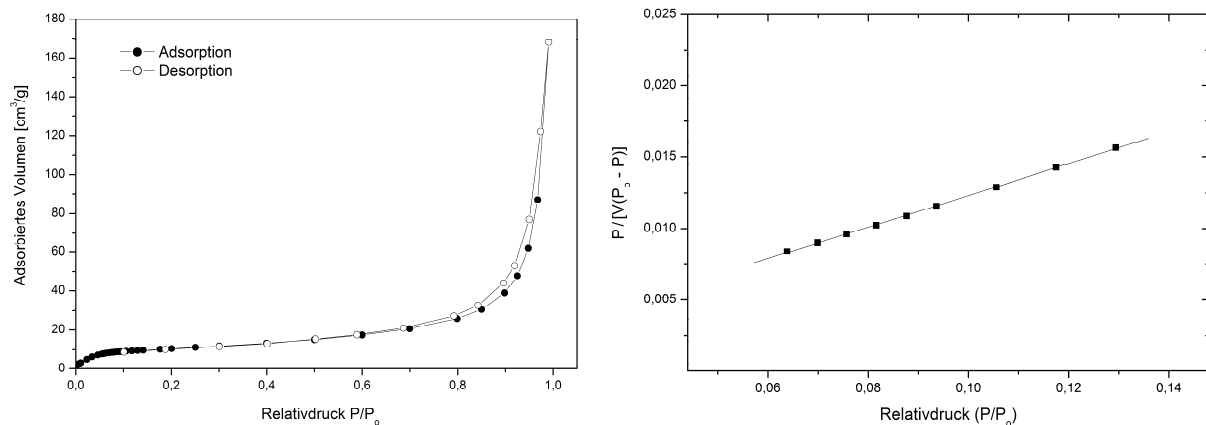


Abbildung 22: Beispiel einer Sorptionsisotherme eines Materials niedriger Porosität (links) und daraus berechnete BET-Gerade (rechts).

Die Form der Sorptionsisotherme wird durch verschiedene, teilweise aufeinanderfolgende, Prozesse bestimmt, welche in Abbildung 23 dargestellt sind. Es existieren verschiedene Ansätze, um diese zu beschreiben:

Langmuir zeigte 1917 durch einen kinetischen Ansatz, dass der Bedeckungsgrad θ bis zu einem Wert von 1 (dies entspricht der Ausbildung einer Monolage, mit dem Volumen V_{mono} , s. Abbildung 23 a-b) proportional zum Druck ist:

$$\theta = \frac{V}{V_{\text{mono}}} = \frac{\alpha \cdot P}{1 + \alpha \cdot P} \quad (38)$$

Die Langmuir Konstante α wird durch die Kinetik von Ad- beziehungsweise Desorption bestimmt und ist umso größer, je höher die Adsorptionswärme und je tiefer die Temperatur T ist

[203]. In realen Systemen wird jedoch beobachtet, dass es vor der Ausbildung einer vollständigen Monolage zur Mehrlagenadsorption kommt, was die Verwendbarkeit der Langmuir-Gleichung für die Berechnung von Oberflächen stark einschränkt.

Brunauer, Emmet und Teller entwickelten 1938 ein um die Mehrlagenadsorption erweitertes Modell [204]. Die Ad- und Desorption der ersten Schicht wird darin nach der Langmuir'schen Theorie beschrieben. Bei der Ad- beziehungsweise Desorption in den darauf folgenden Schichten wird angenommen, dass dabei die entsprechende Kondensationswärme E_{kond} umgesetzt wird. Diese Annahme wird damit begründet, dass die zweite und die folgenden Schichten energetisch dem flüssigen Zustand entsprechen. Für den Bedeckungsgrad ergibt sich demnach folgende Beziehung:

$$\theta_{\text{BET}} = \frac{V}{V_{\text{mono}}} = \frac{C \cdot P}{(P_0 - P) \cdot \left[1 + (C - 1) \cdot \frac{P}{P_0} \right]} \quad (39)$$

C ist eine Konstante, in die, neben der Kondensationswärme E_{kond} , auch die Adsorptionswärme E_1 der ersten Schicht einfließt:

$$C = \exp\left(\frac{E_1 - E_{\text{kond}}}{RT}\right) \quad (40)$$

Gl. (39) kann durch Umformen auch als Geradengleichung dargestellt werden:

$$\frac{P}{V \cdot (P_0 - P)} = \frac{1}{C \cdot V_{\text{mono}}} + \frac{C - 1}{C \cdot V_{\text{mono}}} \cdot \frac{P}{P_0} \quad (41)$$

Trägt man $P/V \cdot (P_0 - P)$ über P/P_0 auf (siehe Abbildung 22 b), lässt sich aus Geradensteigung und Ordinatenabschnitt das Volumen der Monolage V_{mono} , und daraus die BET-Oberfläche A_{BET} der Probe bestimmen:

$$A_{\text{BET}} = \frac{V_{\text{mono}} \cdot N_A \cdot A_N}{m \cdot V_m} \quad (42)$$

Mit der Avogadrokonstante N_A , der Probenmasse m , dem Platzbedarf eines adsorbierten Gasmoleküls A_N und dem Molvolumen V_m des Gases.

Mit dem BET Modell lässt sich in der Regel die Adsorption von etwa 2-3 Monolagen zufriedenstellend beschreiben. Der Relativdruckbereich, in dem die BET-Methode angewandt werden kann, liegt je nach Material im Bereich von $0.01 < P/P_0 < 0.35$. Dieser ist in Abbildung 23 c) dargestellt [205].

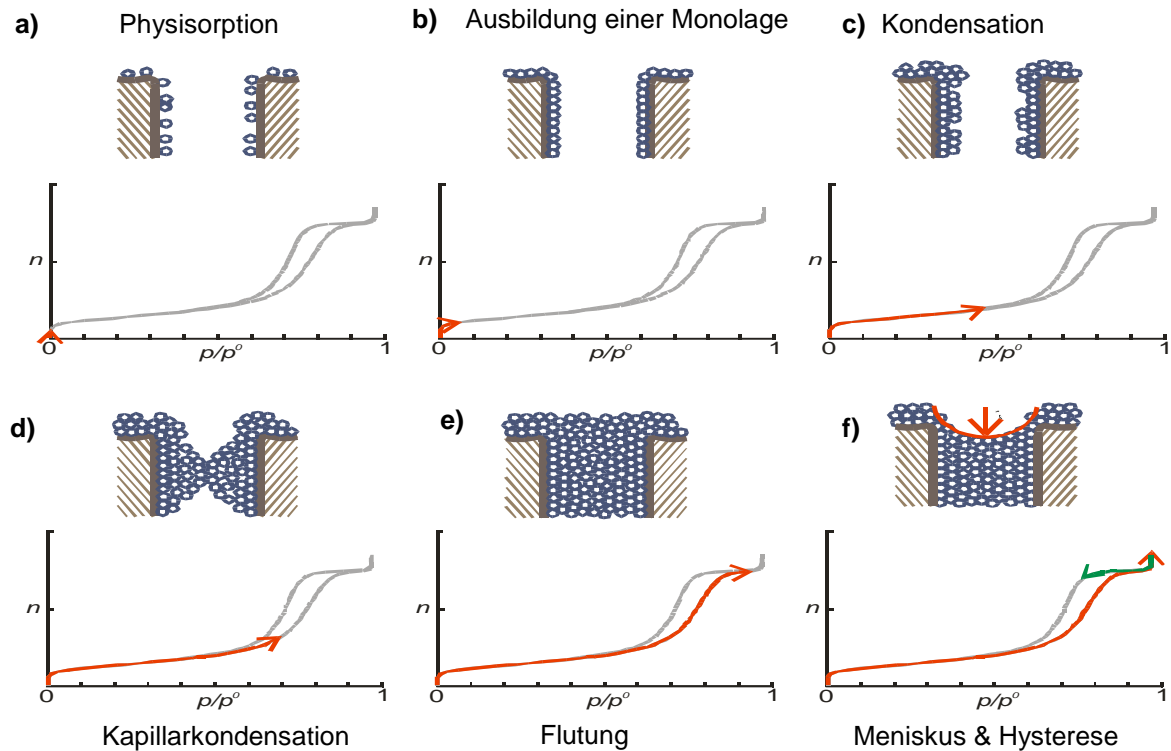


Abbildung 23: Physikalische Vorgänge während der Messung einer Sorptionsisotherme eines porösen Materials. Bereich a-c wird zur Oberflächenbestimmung genutzt. Die in d-f gezeigten Vorgänge sind spezifisch für poröse Materialien und ermöglichen die Bestimmung von Porengrößenverteilungen [206].

Der im hinteren Bereich steil ansteigende Verlauf von Sorptionsisotherme (Abbildung 23 e) lässt sich durch Kapillarkondensation in Poren des Sorbents erklären. Oft wird bei der Desorption eine Hysterese der Isotherme beobachtet. Sie ist durch Ausbildung eines Meniskus und einer sich daraus ergebenden Differenz im Dampfdruck zwischen Ad- und Desorption bedingt (Abbildung 23 f). Die Abhängigkeit des Dampfdrucks vom Krümmungsradius des Meniskus wird durch die Kelvingleichung beschrieben. Sie kann zur Ermittlung einer Durchmesser- und Verteilung der in der Probe vorliegenden Poren, zum Beispiel nach der Barrett, Joyner und Halenda (BJH)-Methode [207], genutzt werden.

Anstelle dieses klassischen makroskopisch-thermodynamischen Ansatzes, wurde in dieser Arbeit ein auf statistischer Thermodynamik beruhendes DFT (Dichtefunktionaltheorie)-Modell verwendet. Dieses bietet unter anderem den Vorteil, auch den Effekt von sehr kleinen Poren

sowie die Porengeometrie berücksichtigen zu können [208]. In dem DFT-Modell wird die Gleichgewichtsverteilung der Gasmoleküle nahe der Oberfläche simuliert. Aus den energetischen Wechselwirkungen der Gasmoleküle mit den Porenwänden werden Lokalisothermen für unterschiedliche Porenweiten und Geometrien berechnet. Die gemessene Isotherme der Probe wird als Überlagerung von Lokalisothermen ausgedrückt, wodurch eine Porengrößenverteilung der Probe berechnet werden kann [209].

Die Poren werden ihrer Größe nach als Mikro-, Meso- oder Makroporen bezeichnet:

Tabelle 5: Klassifizierung von Poren nach IUPAC [202].

<i>Bezeichnung</i>	<i>Porendurchmesser</i>
Mikroporen	< 2 nm
Mesoporen	2-50 nm
Makroporen	> 50 nm

Aus der BET-Oberfläche einer Pulverprobe können auch Partikelgrößen bestimmt werden. Geht man von monodispersen kugelförmigen oder kubischen Partikeln aus, besteht folgender Zusammenhang zwischen der BET-Oberfläche A_{BET} der Dichte ρ und dem Partikeldurchmesser d_{BET} (Herleitung siehe Anhang S. 179):

$$d_{\text{BET}} = \frac{6}{A_{\text{BET}} \cdot \rho} \quad (43)$$

d_{BET} stellt eine oberflächengewichtete Größe dar, was zur Folge hat, dass, im Gegensatz zu anzahlgewichteten Verfahren, bei nicht monodispersen Proben der Wert stärker von größeren Partikeln bestimmt wird als von kleinen. Weiterhin ist zu berücksichtigen, dass der Wert von Partikelagglomeration, Abweichung von der angenommenen Geometrie oder Oberflächenrauigkeiten, beispielsweise durch Risse, verfälscht werden kann [210].

In dieser Arbeit wurde ein „ASAP 2020“ von Micromeritics (siehe Abbildung 24) für die Physisorptionsmessungen verwendet. Die Proben wurden vor der Messung unter Vakuum für 12 h bei einer Temperatur von 150 °C (LiF) beziehungsweise 350 °C (andere Materialien) entgast. Zur Bestimmung der BET-Oberfläche wurden 7-11 Messpunkte ausgewertet. Die Probengrößenverteilungen wurden aus Sorptionsisothermen mit etwa 70 Messpunkten erstellt.



Abbildung 24: Physisorptionsmesssystem ASAP2020 von Micromeritics [206].

Um die Reproduzierbarkeit der Messungen der BET Oberfläche sowie den Messfehler zu bestimmen, wurden jeweils sechs Proben kugelmahlenen LiF gemessen. Dabei wurde bei jeder Messung die gesamte Probenvorbereitung (Einwiegen, Entgasen, Physisorptionsmessung) neu durchgeführt. Wie in Tabelle 6 gezeigt, betrug der relative Fehler bei 6 Messungen 3,5 %.

Tabelle 6: Fehlerbestimmung bei der Oberflächenermittlung von LiF durch N₂ Physisorptionsmessungen.

<i>Anzahl der Messungen</i>	<i>BET-Oberfläche (arithm. Mittel) [m²/g]</i>	<i>Standardabweichung [m²/g]</i>	<i>Rel. Fehler [%]</i>
6	28,2	1,00	3,5

4.5 Elementaranalyse

Der C-, H-, N- und S-Gehalt von Proben wurde mit einem „Vario MICRO Cube“ von Elementar Analysensysteme bestimmt. Dabei wurden etwa 3 mg der zu analysierenden Substanz eingewogen und in einer Zinnkapsel luftdicht eingeschlossen. Die Verkapselung von luftempfindlichen Proben erfolgte in einer mit Argon gefüllten Glovebox. Zur Analyse werden die Proben in dem Gerät bei ca. 1200 °C in einer sauerstoffangereicherten Heliumatmosphäre verbrannt. Die Menge von dabei gebildetem CO₂, N₂, H₂O sowie SO₂ wird, nach Trennung in einer temperaturprogrammierten Trennsäule, mittels eines Wärmeleitfähigkeitsdetektors quantifiziert und daraus die Elementkonzentration der Probe errechnet [211]. Es wurden bei jeder Probe drei Messungen durchgeführt und daraus der Mittelwert bestimmt. Bei der Bestimmung des Kohlenstoffgehalts betrug die Standardabweichung der Messwerte weniger als 0,5 Massen %.

4.6 Leitfähigkeitsbestimmung von Nanokompositen

Die elektrische Leitfähigkeit σ_{el} eines Leiters mit der Länge L und dem Querschnitt A lässt sich aus dem Spannungsabfall U bei einem Strom I (beziehungsweise dem reziproken Ohm'schen Widerstand $1/R_{el}$) berechnen:

$$\sigma_{el} = \frac{I}{U} \cdot \frac{L}{A} = \frac{1}{R_{el}} \cdot \frac{L}{A} \quad (44)$$

In einem Komposit aus Partikeln wird die Leitfähigkeit durch die spezifischen elektrischen Widerstände der einzelnen Partikel sowie den Übergangswiderständen zwischen diesen bestimmt. Die Anordnung aus leitenden und nicht- beziehungsweise schlechtleitenden Phasen sowie eventuell vorhandene Porosität hat einen starken Einfluss auf die Leitfähigkeit von Kompositen, da ein durchgängiger Ladungstransport gewährleistet werden muss [212,213].

Die Leitfähigkeit von Co/LiF/C Nanokompositen wurde mittels eines Versuchsaufbaus, der in Abbildung 25 schematisch dargestellt ist, ermittelt.

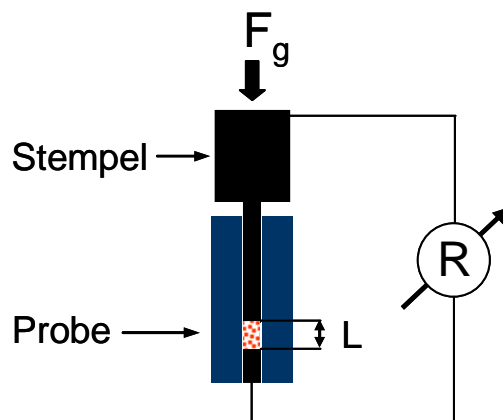


Abbildung 25: Schematische Darstellung des Versuchsaufbaus zur Leitfähigkeitsmessung von Pulverproben.

In eine zylindrische Bohrung (\varnothing 6 mm) in einer elektrisch nicht leitfähigen Keramikhülle aus Macor® wurden jeweils 65 mg einer Probe eingefüllt und durch die Gewichtskraft (550 N) eines Edelstahlstempels kompaktiert. Der elektrische Widerstand wurde mittels eines geeichten Digitalmultimeters („Voltcraft 350E“) gemessen. Die Leitfähigkeit des Nanokomposits wurde aus dem gemessenen Widerstand, der Füllhöhe L und dem Durchmesser der Bohrung nach Gl. (44) berechnet.

4.7 Elektrochemische Charakterisierung

Galvanostatische Batterietests

Die Kapazität, Potentialkurven sowie Zyklenfestigkeit der Elektrodenmaterialien wurden in Batterietests bei konstantem Strom (galvanostatisch), in Halbzellen gegenüber Li-Anoden, getestet. Die gemessenen Batteriespannungen entsprechen, bei Vernachlässigung von Überspannungen, dem Potential der Redoxreaktion an der Kathode gegenüber dem Redoxpaar Li/Li^+ . Nach Gl. (3) ist die Spannung der Gesamtbatterie danach direkt proportional zur Änderung der freien Reaktionsenthalpie der Kathodenreaktion. Über die Form der Lade-/Entladekurven können somit Rückschlüsse über die Kathodenreaktionen gezogen werden: Beim Ablauf einer zweiphasigen Reaktion ändert sich das molare Verhältnis der beiden Phasen, ohne dass sich die Reaktionsenthalpie ändert, was zur Ausprägung eines Spannungsplateaus führt. Die Lithiuminsertion in eine einzelne Phase beziehungsweise Lithiumextraktion aus einer Phase verursacht dagegen eine Änderung der freien Enthalpie, was zu einem Spannungsprofil mit einer Steigung oder Gefälle führt [214].

Die galvanostatischen Batterietests wurden mithilfe eines Batterietesters von Arbin (BT 2000) durchgeführt. Es wurden Testzellen aus modifizierten Schneidringverschraubungen der Firma Swagelok® verwendet, deren Aufbau in Abbildung 26 gezeigt ist. Das Elektrodenmaterial wurde, wenn nicht anders vermerkt, direkt als Pulver verwendet. Teilweise wurden Elektroden durch Foliengießen hergestellt. Dazu wurde ein Schlicker aus veränderlichen Gewichtsanteilen des Aktivmaterials, dem als Binder eingesetzten Polyvinylidendifluorid–Hexafluorpropylen Copolymer (PVDF-HFP, Solef), Leitruß (Alfa Aesar, 99,9 %) und N-Methyl-2-pyrrolidon (NMP) hergestellt, welcher auf Edelstahlplättchen aufgebracht wurde. Anschließend wurden die Elektroden bei 160 °C für 20 h getrocknet. Als Anode wurde Lithiumfolie (Goodfellow 99,9 %) verwendet. Anode und Kathode wurden zwischen zwei Edelstahlplättchen, die als Stromableiter dienten, mittels einer Feder gegeneinander gedrückt. Als Separator wurde ein Glasfaserfilter (Whatman GF-D) verwendet. Der Separator wurde mit Elektrolyt (Merck) getränkt. Wenn nicht anders angegeben, bestand der Elektrolyt aus einer 1 molaren Lösung LiPF_6 in einer Mischung aus EC mit DMC in einem Gewichtsverhältnis von 1:1.

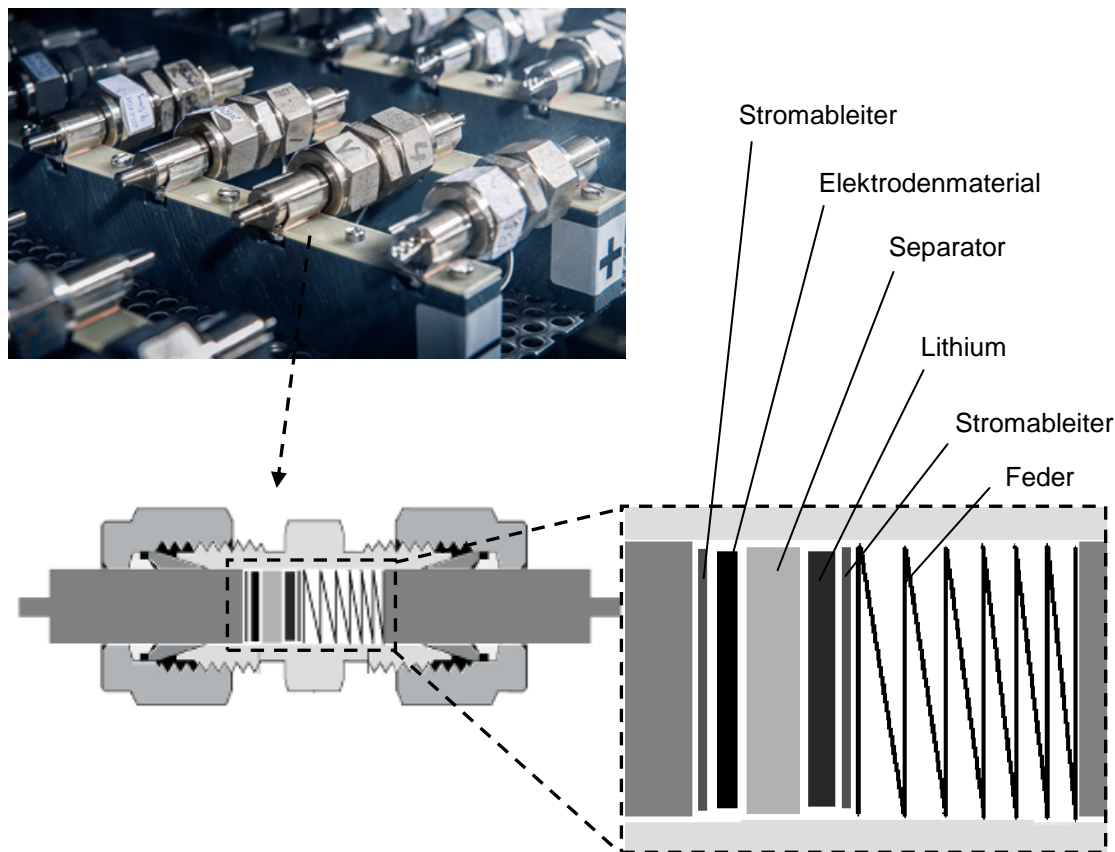


Abbildung 26: Swagelok-Zellen im Inneren des Wärmebrutschanks (oben), Schnittbild mit Komponenten (unten).

Die Batterietests wurden in Wärmebrutschränken (Fa. Binder) bei $25 \pm 0,1$ °C durchgeführt, um Einflüsse durch Temperaturschwankungen zu minimieren. Die Kapazitäten der Elektrodenmaterialien sind als auf das Aktivmaterial bezogene, spezifische Kapazitäten angegeben. Im Falle der Metallfluorid-Komposite ist dies Metall- sowie Fluoranteil. Bei den Mn-haltigen Anodenmaterialien wurde der Kohlenstoffanteil mit einberechnet, da dieser in dem angewendeten Spannungsbereich (0,01-3 V) zu der gemessenen Kapazität beiträgt. Um die Reproduzierbarkeit der Batterietests zu gewährleisten, wurde jeder Test mit mindestens zwei Zellen durchgeführt. Mittelwerte mit Angabe der Standardabweichung wurden aus Tests von mindestens 5 Zellen berechnet. Die Spannungshysterese bei der Zyklierung wurde aufgrund der Steigung der Potentialkurven aus dem Mittelwert der Lade- und der Entladespannung eines gesamten Lade-/Entladezyklus berechnet.

Für die Charakterisierung von zyklisiertem Elektrodenmaterial mittels XRD, TEM, REM und EDX wurde das Elektrodenmaterial nach dem Batterietest in einer mit Argon gefüllten Glovebox aus der Testzelle entnommen, mit DMC gewaschen und anschließend getrocknet.

Cyclovoltammetrie

Mit Hilfe der Cyclovoltammetrie lassen sich Redoxpotentiale von elektrochemischen Reaktionen bestimmen sowie Aufschlüsse darüber erhalten, ob diese reversibel oder irreversibel verlaufen. Außerdem lässt sich ermitteln, ob kapazitive oder faraday'sche Mechanismen verantwortlich für den beobachteten Ladungstransfer sind.

Bei der Cyclovoltammetrie wird ein Potential zwischen einer Arbeits- und einer Referenzelektrode mehrfach linear durchfahren und der sich dabei einstellende Strom gemessen. Wird der Strom über dem Potential aufgetragen, erhält man ein Cyclovoltammogramm:

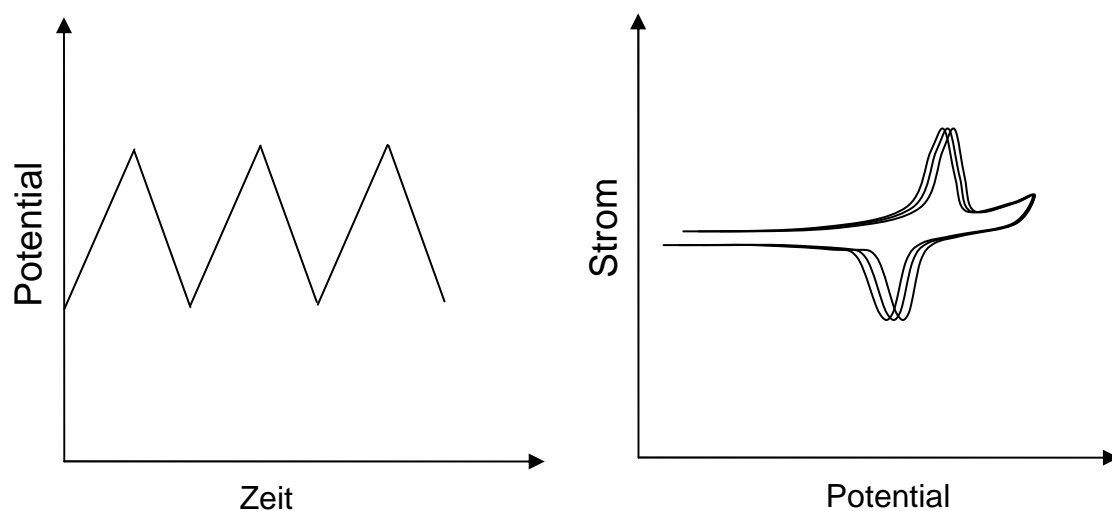


Abbildung 27: Zeitlicher Potentialverlauf bei der Cyclovoltammetrie (links) und der dabei gemessene Strom in Abhängigkeit vom Potential (rechts).

Wird beim Durchfahren des Potentials das Gleichgewichtspotential einer Redoxreaktion erreicht, tritt im Cyclovoltammogramm ein Strommaximum auf. Dies lässt sich dadurch erklären, dass zunächst eine Verarmung der Edukte an der Oberfläche der Elektrode auftritt, was zu einem Anstieg des Konzentrationsgradienten und damit des Strom führt. Der Maximalwert des Stromes wird erreicht, wenn die Konzentration des Edukts an der Elektrodenoberfläche gegen Null geht. Die Dicke der Diffusionsschicht ist zeitlich aber nicht konstant, da die Lösung ruht. Die Dicke wächst vielmehr mit \sqrt{t} an. Dies wirkt der Erhöhung des Konzentrationsgefälles entgegen und das Ansteigen des Stroms wird gebremst. Im Grenzstrombereich, in dem $c_x(x=0)$ Null ist, fällt der Strom mit \sqrt{t} ab. Das Zustandekommen der charakteristischen Peakform von Voltammogrammen wird also qualitativ durch eine Überlagerung der gegenläufigen Kurven erklärt. Bei reversiblen Redoxreaktionen werden beim Umkehren der Vorschubrichtung die oxidierte Produkte reduziert und es tritt ein Strommaximum mit umgekehrtem Vorzeichen auf [215].

Sind die auftretenden Ströme klein, kann der Spannungsabfall im Elektrolyten vernachlässigt werden und in einer Zweielektrodenanordnung gemessen werden [215]. Dabei dient die Gegenelektrode gleichzeitig als Referenzelektrode gegenüber der das Potential der Arbeitselektrode gemessen wird. In dieser Arbeit wurde nach dieser Methode verfahren und Lithiumfolie als Gegenelektrode verwendet. Die Messungen wurden mit einem Potentiostaten (Zahner, *Zennium* oder *IM6*) in Swagelok®-Testzellen, wie sie im vorigen Abschnitt beschrieben sind, bei Vorschubgeschwindigkeit von 50 $\mu\text{V/s}$ durchgeführt.

5 Ergebnisse und Diskussion

5.1 *Synthese und Charakterisierung von nanoskaligem LiF*

In diesem Abschnitt wird die Synthese von nanoskaligem LiF durch Kugelmahlen beschrieben. Das LiF wurde für die Synthese von M/LiF/C Nanokompositen verwendet, welche in Abschnitt 5.2.4 beschrieben ist. Wie unten gezeigt, wird für eine hohe Kapazität dieser Nanokomposite LiF mit möglichst kleinen Partikelgrößen benötigt. Wie weit sich die Partikelgröße von LiF durch eine Optimierung von Prozessparametern bei der Vermahlung reduzieren lässt war noch weitgehend unbekannt. Daher wurde systematisch untersucht, welchen Einfluss B/P-Verhältnis, Größe und Gewicht der Mahlkörper sowie Mahldauer auf die Pulvermorphologie hat.

Das LiF (Alfa Aesar, 99,99 %) wurde zunächst für 20 h bei 150 °C im Vakuum getrocknet bevor es kugelmahlen wurde. Aufgrund der hygroskopischen Eigenschaften von LiF wurden alle Prozessschritte unter Argonatmosphäre durchgeführt, wozu Schlenk-Apparaturen, gasdichte Mahlbecher und Gloveboxen verwendet wurden. Bei der Verwendung von Dispersionsmitteln wurden die Proben nach dem Kugelmahlen bei Raumtemperatur getrocknet, bevor sie charakterisiert, beziehungsweise für die Pyrolyse weiterverwendet wurden.

Zunächst wurde das Ausgangsmaterial mittels XRD charakterisiert. Lage und Intensitätsverhältnisse der Reflexe des Röntgendiffraktogramms (Abbildung 28) stimmen mit dem Referenzspektrum PDF-00-004-0857 überein, was die Phasenreinheit des Materials bestätigt. Die BET-Oberfläche, welche durch N₂-Physisorptionsmessung bestimmt wurde, betrug 0,5 m²/g. Danach ergibt sich unter Annahme kubischer, monodisperser Partikel nach Gl. (43) eine BET-Partikelgröße von 4,6 µm. Die REM-Aufnahme in Abbildung 28 zeigt, dass das Material aus näherungsweise kubischen Partikeln mit Kantenlängen von 1-5 µm besteht.

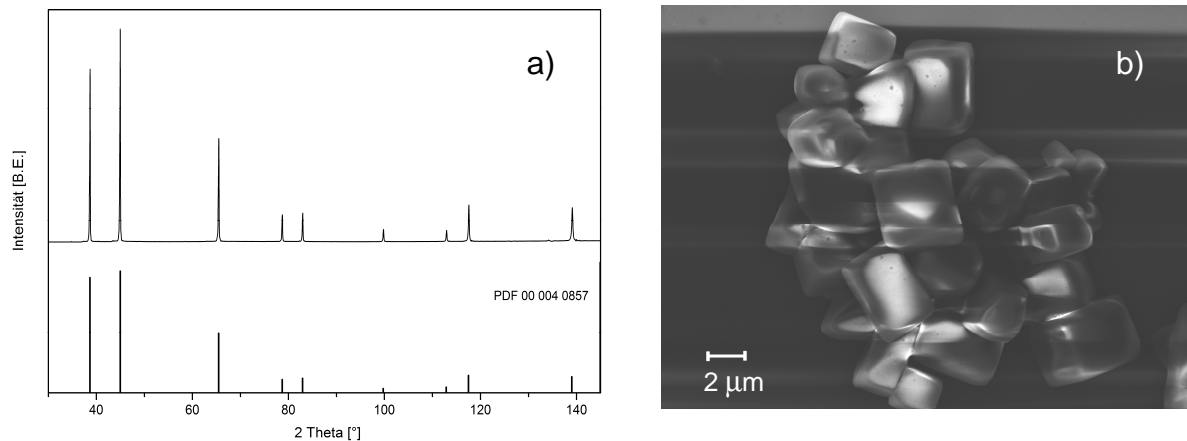


Abbildung 28: a) Röntgendiffraktogramm (Cu-Strahlung) von ungemahlenem LiF (oben) im Vergleich mit den Reflexlagen und Intensitäten aus der PDF-Referenz (unten). b) REM-Aufnahme des ungemahlenen LiF.

Bestimmung von Kristallitgrößen

Gegenüber dem in Abbildung 28 gezeigten Röntgendiffraktogramm von LiF weisen die Reflexe der kugelmahlenen LiF-Proben eine deutliche Verbreiterung auf (siehe Abbildung 32, 34 u. 36). Um zu untersuchen, ob und in welchem Umfang die Reflexverbreiterung durch kleine Kristallitgrößen oder durch Mikrospannungen bedingt ist, wurden die Röntgendiffraktogramme mittels Scherrer-, Williamson-Hall-(WH) und Whole-Powder-Pattern-Fitting-(WPPF)-Methode ausgewertet. Zunächst wird die Vorgehensweise sowie Erkenntnisse, die bei allen Proben in qualitativ ähnlicher Weise gefunden wurden, exemplarisch an 5 h in einer Shakermühle gemahlenen LiF (LiF-S-5h, siehe S.81) gezeigt.

Scherrer und Williamson-Hall Verfahren

Zur Bestimmung der integralen Reflexbreiten wurden die Reflexe der LiF-Phase in den Röntgendiffraktogrammen mit Lorentz- und Gaußprofilen mittels des Programms „Highscore“ von PANalytical angepasst. Wie der Vergleich der Reflexanpassung in Abbildung 29 zeigt, ergibt die Anpassung mit Lorentzprofilen eine bessere Übereinstimmung mit den Messdaten. Daher wurde für das Scherrer- sowie Williamson-Hall-Verfahren diese Profilform zur Bestimmung der Reflexbreiten verwendet. Die Instrumentale-Verbreiterung B_{instr} wurde mittels eines Korund-Standards (Bruker), wie in Abschnitt 4.1 beschrieben, bestimmt. Durch Annahme einer lorentzförmigen Profilform der Proben- sowie Instrumentalverbreiterung, konnte die probenspezifischen Reflexbreiten B_{spec} nach Gl. (27) berechnet werden. Aus den auf diese Weise bestimmten Werten für B_{spec} wurden nach der Scherrerformel (Gl. (29)) Kristallitgrößen berechnet, welche für LiF-S-5h in Tabelle 7 widergegeben sind. Die Kristallitgröße liegt, abhängig

von der hkl -Ebene der Reflexe, zwischen 13 und 27 nm. Bei Mittelung über alle Richtungen ergibt sich für LiF-S-5h eine Kristallitgröße von 16 nm.

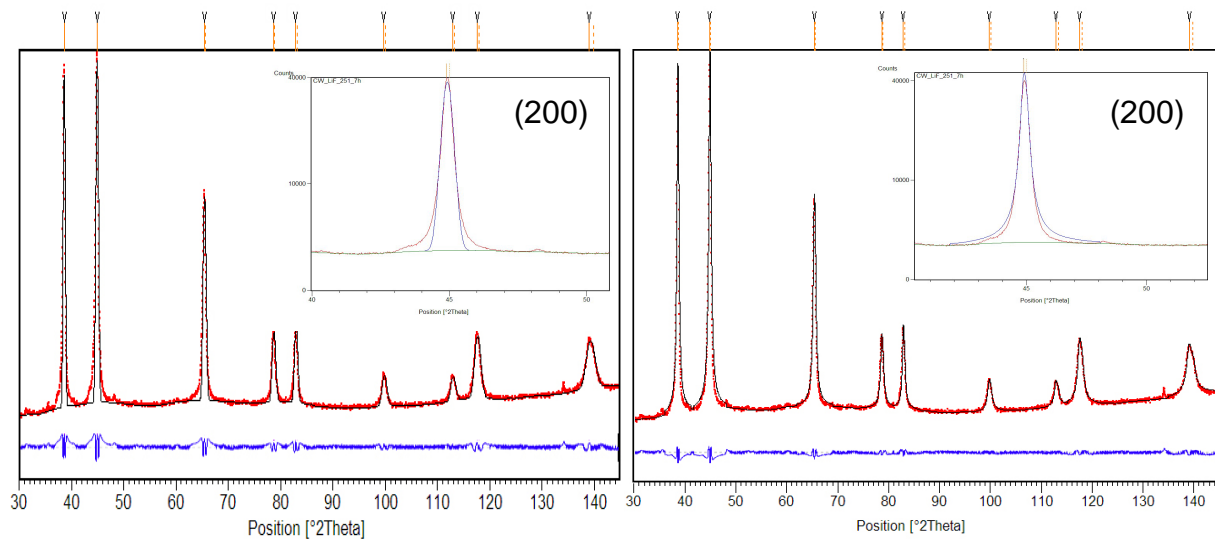


Abbildung 29: Profilanpassung des Röntgendiffraktogramms von LiF-S-5h unter Verwendung einer Gaußfunktion (links) und Lorentzfunktion (rechts). (Rot: Messdaten, schwarz: Fit, blau: Differenz). Der Einsatz zeigt eine Vergrößerung des (200)-Reflexes.

Durch Mikrospannungen verursachte Reflexverbreiterungen hängen in charakteristischer Weise vom Beugungswinkel ab (vgl. Gl. (31)), was die Separation von Mikrospannungs- und Kristallitgrößeneffekten ermöglicht. Um zu untersuchen, ob ein solcher Zusammenhang zwischen der Reflexverbreiterung und dem Beugungswinkel besteht, wurden WH-Plots aus den Werten der Reflexbreiten erstellt. In Abbildung 30 wird der WH-Plot der Probe LiF-S-5h mit dem WH-Plot von unvermahlene LiF verglichen. Die lineare Regression der $B_{\text{spec}} \cdot \cos(\Phi)$ Werte weist im Falle von LiF-S-5h, im Gegensatz zu der des unvermahlene Materials, eine deutliche Steigung auf. Dies zeigt, dass Mikrospannungen in dem Material vorliegen. Für die gemahlene Probe ergibt sich nach Gl. (32) ein Wert von 0,19 % Gitterdehnung durch Mikrospannungen. Die Kristallitgröße, die nach diesem Verfahren berechnet wurde, ist mit 33 nm etwa doppelt so hoch wie die nach dem Scherrer-Verfahren bestimmte Kristallitgröße. Dies verdeutlicht, dass der Einfluss von Mikrospannungen auf die Reflexverbreiterung in den kugelmahlene LiF-Proben bei der Kristallitgrößenbestimmung nicht vernachlässigt werden kann. Die Beobachtung der Ausprägung von Mikrodehnungen ist in Übereinstimmung mit der in der Literatur beschriebenen plastischen Bruchdehnung von 0,08-0,8 % bei polykristallinem LiF [216].

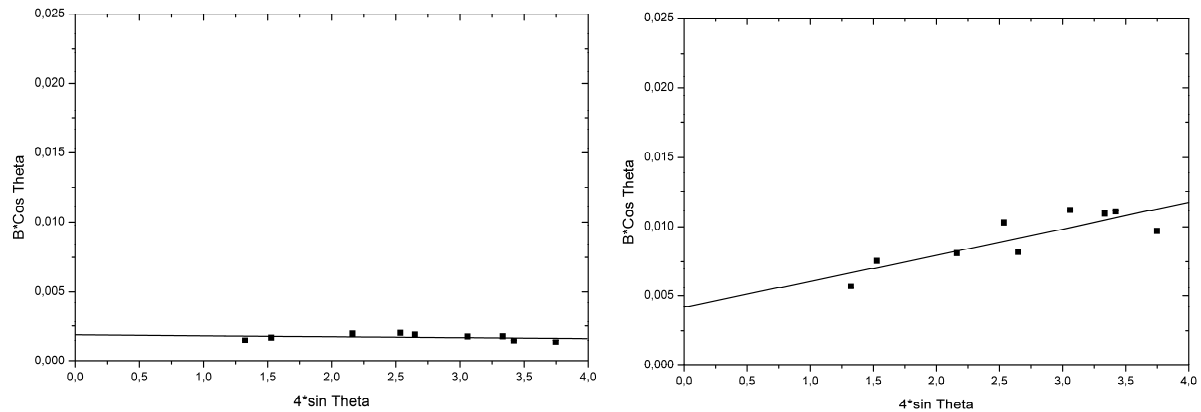


Abbildung 30: Williamson-Hall Plot von ungemahlenem LiF (links) und von LiF-S-5h (rechts).

Bei der Auswertung zeigten sich Abweichungen von dem theoretisch linearen Zusammenhang bei der Auftragung der Reflexbreite nach der WH-Methode. Da bei den verschiedenen LiF Proben eine qualitativ ähnliche hkl -Abhängigkeit der Abweichung beobachtet wurden, lag die Vermutung nahe, dass diese nicht durch einen Messfehler bedingt sind. Daher wurde dieser Effekt weiter untersucht.

Tabelle 7: Nach unterschiedlichen Methoden aus einem Röntgendiffraktogramm berechnete Kristallitgrößen sowie Mikrodehnung von LiF-S-5h. *Berechnung unter Annahme anisotroper (aniso.) beziehungsweise isotroper (iso.) Kristallitgeometrie.

Reflex (hkl)	111	200	220	311	222	400	331	420	422	Ø über alle Richtungen	
Methode	Kristallitgröße [nm]										Mikrodehnung [%]
SCHERRER	24	17	16	13	16	15	14	13	14	16±3,4	-
WH										33	0,19 %
WPPF aniso.*	31	26	29	27	31	26	30	27	28	28±1,7	0,19 %
WPPF iso.*										37	0,32 %

WPPF-Methode

Um die Ursache der hkl -abhängigen Reflexverbreiterung zu untersuchen, wurde eine Anpassung der Röntgendiffraktogramme der LiF-Proben mittels der WPPF-Methode durchgeführt, wozu das Programm „Fullprof“ verwendet wurde. Dieses ermöglicht die Anpassung der Messdaten mittels einer Pseudo-Voigt-Funktion sowie der Korrektur der Reflexbreiten um die Instrumentalverbreiterung, welche sich in diesem Fall als mathematisch aufwändig darstellt. Die Ursache hierfür liegt darin, dass sowohl instrumental bedingte als auch probenspezifische Reflexverbreiterung jeweils zu Gauß- als auch Lorentzanteilen in den Profilen führt (siehe dazu [172,217]).

Zunächst wurde eine Verfeinerung unter Annahme einer symmetrischen Kristallitform durchgeführt. Wie in Abbildung 31 erkennbar, ergibt die Verwendung der TCH- (Pseudo-Voigt-)Funktion eine bessere Anpassung an die Messdaten, als bei Annahme einer reinen Lorentz- oder Gaußfunktion. Es ergibt sich nach dieser Methode eine Kristallitgröße von 35 nm, welche nur wenig von dem nach dem WH-Verfahren berechneten Wert abweicht; die Mikrospannungen liegen mit 0,35 % jedoch deutlich höher (s. Tabelle 7).

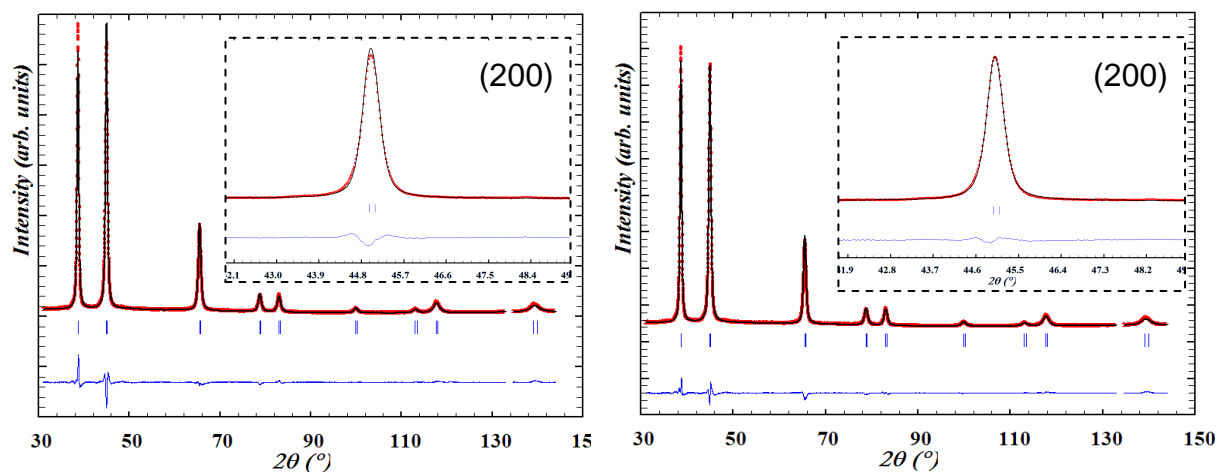


Abbildung 31: WPPF des LiF-S-5h unter Annahme isotroper (links) und anisotroper Kristallitgeometrie (rechts). (rot: Messdaten, schwarz: Fit, blau: Differenz). Der Einsatz zeigt eine Vergrößerung des (200)-Reflexes.

Die Reflexverbreiterung durch Kristallitgrößeneffekte ist umgekehrt proportional zu der durchschnittlichen Dicke der Kristallite in Richtung des Beugungsvektors [218]. Über die hkl -Abhängigkeit der Reflexverbreiterung können somit Aufschlüsse über die Kristallitgeometrie erhalten werden. Das Programm Fullprof ermöglicht, unter Ausnutzung der Winkelbeziehungen zwischen den einzelnen Gitterebenen, die Berechnung von Kristallitgeometrien durch eine Anpassung der Beugungsdaten an die Messwerte. Es zeigte sich, dass sich die Verfeinerung der Messdaten durch Berücksichtigen einer anisotropen Kristallitgeometrie verbessern lässt. So wird eine Reduktion des χ^2 Werts von 1,95 auf 1,4 in diesem Beispiel beobachtet. In Abbildung 31 ist exemplarisch die Verfeinerung des Röntgendiffraktogramms von LiF-S-5h gezeigt, bei den übrigen Proben verbesserte sich die Verfeinerung in ähnlicher Weise. Nach diesem Verfahren ergibt sich für LiF-S-5h eine Kristallitgröße von 29 nm, wobei die Standardabweichung der Anisotropie der Kristallitgeometrie (Unterschied zwischen minimalen und maximalen Durchmesser) 1,7 nm beträgt. Die Kristallite haben ihre größte Ausdehnung in $\langle 111 \rangle$ Richtung und ihre kleinste Ausdehnung in $\langle 100 \rangle$ Richtung (s. Tabelle 7). Das Entstehen einer solchen Anisotropie kann dadurch erklärt werden, dass die $\{100\}$ -Ebenen die Spaltebenen von LiF sind,

und dadurch die Kristallite in diesen Ebenen beim Mahlen leichter brechen [119,219]. Wie weiter unten gezeigt wird, wurden in REM-Untersuchungen anisotrope Primärpartikelformen beobachtet. Dies unterstützt die Erklärung der anisotropen Reflexverbreiterung durch die in dem WPPF-Modell berechneten Kristallitgeometrien, wobei zu berücksichtigen ist, dass die Primärpartikel durch Korngrenzen in mehrere kohärent streuende Domänen unterteilt sein können, und sich dadurch abweichende Mittelwerte ergeben.

Eine anisotrope Reflexverbreiterung kann auch durch anisotrope Mikrospannungen verursacht werden [171]. Die Modellierung von anisotropen Mikrospannungen nach einem Ansatz von Stephens [220] ergab jedoch deutlich schlechtere Übereinstimmung der Verfeinerung mit den Beugungsdaten (siehe Anhang, Abbildung 99). Daher wurden Anisotropie-Effekte der Mikrospannungen vernachlässigt.

Aufgrund der guten Profilanpassung die mit der WPPF-Methode unter Annahme anisotroper Kristallitgeometrie erreicht wurde, wurden die Kristallitgrößen der LiF-Proben in den folgenden Kapiteln nach diesem Verfahren bestimmt.

5.1.1 Vermahlung in Planetenkugelmühle

In diesem Abschnitt wird der Einfluss unterschiedlicher Prozessparameter bei der LiF-Vermahlung in einer Planetenkugelmühle untersucht. Dazu wurde, wenn nicht anders vermerkt, 3 g LiF in einem 80 ml Mahlbecher in Intervallen von 20 min Mahlen und 10 min Abkühlzeit in einer Fritsch „Pulverisette 6“ Planetenkugelmühle bei 600 U/min gemahlen. Es wurde der Einfluss von Dispersionsmitteln, der Größe sowie des Gewichts der Mahlkugeln sowie der Mahldauer und des B/P-Verhältnisses auf die Partikel- beziehungsweise Kristallitgröße untersucht.

5.1.1.1 Einfluss des Dispersionsmittels

Um den möglichen Einfluss von Dispersionsmitteln bei der Vermahlung von LiF zu untersuchen, wurde LiF für 20 h jeweils mit 2,8 ml/g Pentan (LiF-P), Isopropanol (LiF-I) oder ohne Dispersionsmittel (LiF-T) mit WC Kugeln (14 mal 10 mm und 2 mal 20 mm Durchmesser) und einem B/P-Verhältnis von 77 vermahlen.

Die Proben wurden zunächst mittels XRD charakterisiert. In den Röntgendiffraktogrammen, welche in Abbildung 32 a) gezeigt sind, werden bis auf die auf Mahlkugelaabrieb zurückzuführenden Reflexe von WC keine weiteren Reflexe außer denen der LiF-Phase detektiert. Dies bedeutet, dass die LiF-Phase während dem Kugelmahlen stabil und inert gegenüber den Dispersionsmitteln ist. Die Intensität der WC-Reflexe ist in LiF-I deutlich höher als in den anderen Proben, was auf einen höheren Gehalt an WC in dieser Probe schließen lässt. Mittels einer Rietveld-Verfeinerung des Röntgendiffraktogramms von LiF-I wurde der WC-Gehalt in dieser Probe mit 3,5 m.-% abgeschätzt.

Mittels WPPF wurden, wie oben beschrieben, die Kristallitgrößen und Mikrodehnungen der Proben berechnet, diese sind in Tabelle 8 aufgeführt. Die ermittelte Kristallitgröße von LiF-T von 33 nm ist höher und die Mikrodehnungen von 0,2 % sind niedriger, als bei den in Dispersionsmittel vermahlenen Proben. Bei Letzteren wurden Kristallitgrößen von 29 nm (LiF-I) beziehungsweise 22 nm (LiF-P) und Mikrodehnungen von 0,27 und 0,32 % berechnet. Das WPPF-Modell ergibt eine Anisotropie der Kristallitgeometrie von 1,9 nm bei LiF-T sowie 1,4 und 1,3 nm bei LiF-I bzw. LiF-P.

Weiterhin wurden die Proben mittels REM charakterisiert. In den in Abbildung 32 b) und c) gezeigten Aufnahmen sind Agglomerate von mehreren Mikrometern Abmessung zu erkennen, welche im Falle von LiF-T weniger porös beziehungsweise dichter als bei LiF-P erscheinen. Die Primärpartikel der Probe LiF-T (Abbildung 32 c) sind teilweise von unsymmetrischer und häufig von elliptischer oder abgeflachter Form, was qualitativ in Übereinstimmung mit der in der WPPF-Analyse gefundenen Anisotropie der Kristallite ist.

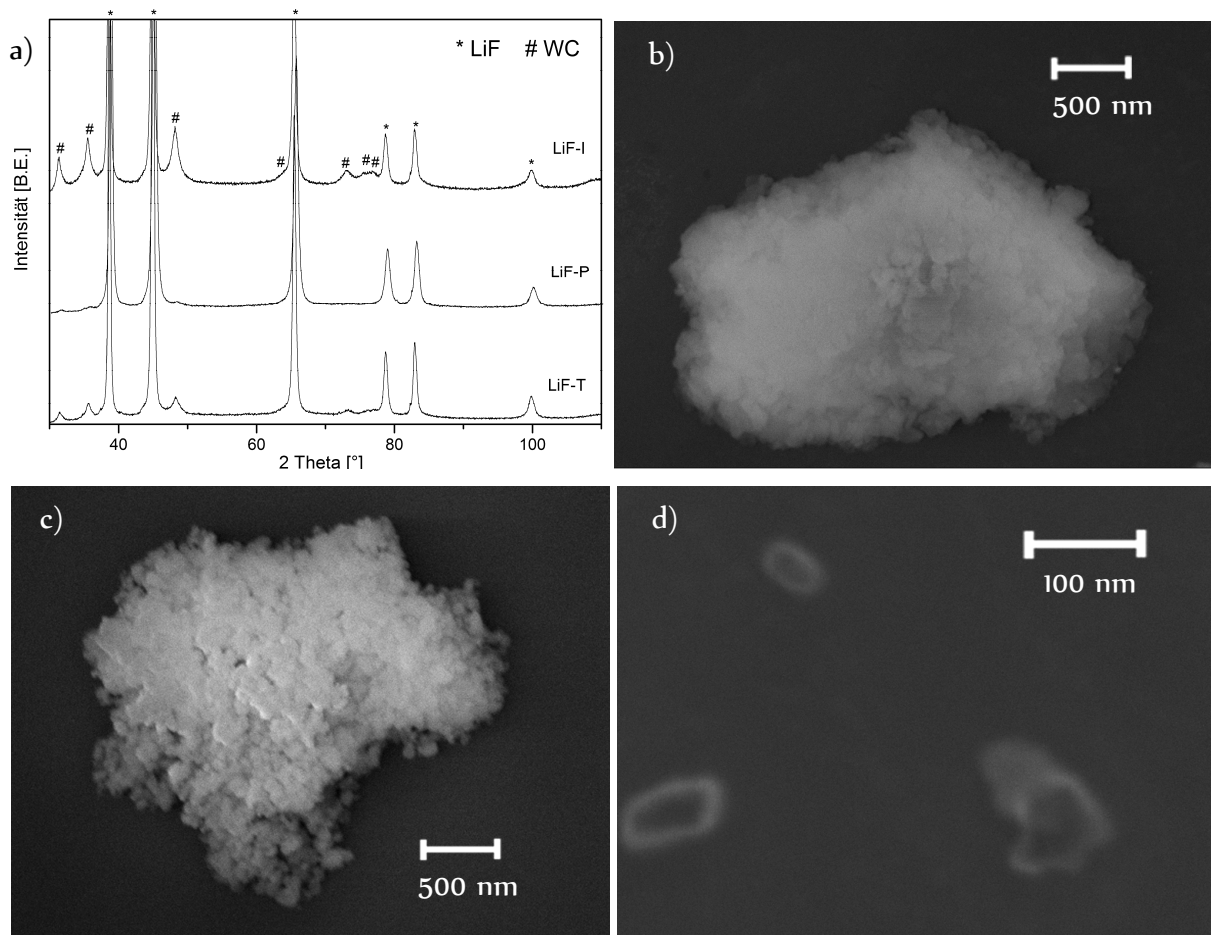


Abbildung 32: Röntgendiffraktogramme (Cu-Strahlung) der trocken und in Dispersion vermahlenem LiF Proben (a) sowie REM-Aufnahmen, welche LiF-Agglomerate der Proben LiF-T (b) und LiF-P (c), sowie Primärpartikel der Probe LiF-T (d) zeigen.

Aus den REM-Aufnahmen wurde nach dem in Abschnitt 4.3 beschriebenen Verfahren die mittlere Größe der Primärpartikel bestimmt. Wie in den in Abbildung 33 dargestellten Partikelgrößenverteilungen zu erkennen ist, sind die Partikelgrößen näherungsweise logarithmisch-normalverteilt. Es ergeben sich (anzahlgewichtete) Mittelwerte der Partikelgröße von 48, 38 und 37 nm für die Proben LiF-T, LiF-I beziehungsweise LiF-P (siehe Tabelle 8).

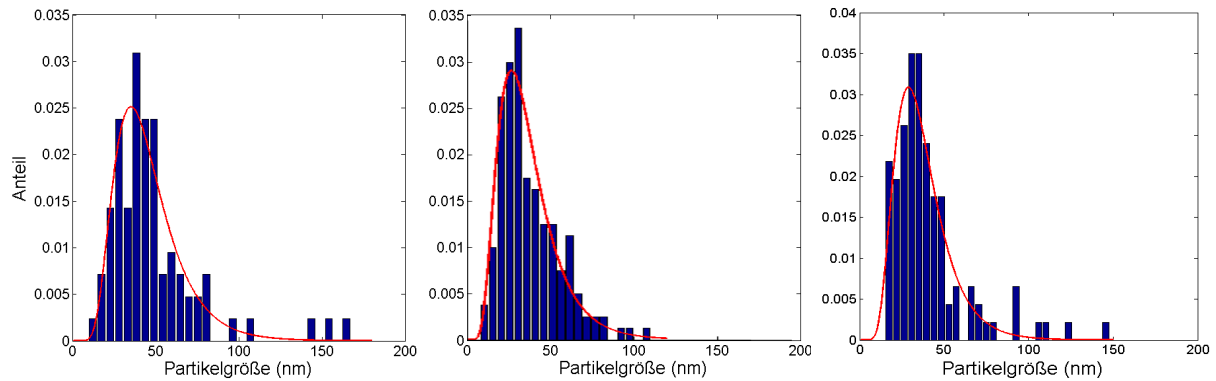


Abbildung 33: Aus REM-Aufnahmen bestimmte Partikelgrößenverteilungen von LiF-T, LiF-I und LiF-P (von links nach rechts).

Weiterhin wurde mittels N_2 -Physisorptionsmessungen die BET-Oberfläche der Proben bestimmt und daraus nach Gl. (43) Partikelgrößen berechnet, welche in Tabelle 8 wiedergegeben sind. Die BET-Partikelgröße von LiF-T ist mit 170 nm wesentlich größer als bei den Proben LiF-I und LiF-P, bei denen 59 beziehungsweise 50 nm gemessen wurden, was auf eine stärkere Agglomeration der Probe zurückgeführt werden kann (s.u.).

Tabelle 8: Kristallitgröße, Mikrodehnung sowie BET- und REM-Partikelgröße von trocken und in Dispersion vermahlenem LiF.

Probenbezeichnung	Kristallitgröße / Anisotropie	Mikrospannungen	Partikelgröße BET	Partikelgröße REM
LiF-T	33 nm / 1,9	0,20 %	170 nm	48 nm
LiF-I	29 nm / 1,4	0,27 %	59 nm	38 nm
LiF-P	22 nm / 1,3	0,32 %	50 nm	37 nm

Die Beobachtung von stark ausgeprägten Mikrodehnungen in der XRD-Analyse zeigt, dass die Partikel beim Kugelmahlen plastisch verformt werden. Die niedrigeren Kristallitgrößen der in Dispersion vermahlenen Proben LiF-P und LiF-I gegenüber LiF-T können dadurch erklärt werden, dass bei Verwendung von Dispersionsmitteln durch eine bessere Dissipation der beim Aufprall von Mahlkörpern entstehenden Wärme erfolgt und somit der Einfluss thermisch aktivierter Erholungsprozesse verringert werden kann [221]. Darüber hinaus führt die Verwendung von Dispersionsmitteln zu einer Reduktion der Oberflächenenergie von Partikeln, wodurch die Bruchenergie reduziert wird [135]. Dieser Effekt tritt umso stärker auf, je höher Dipolmoment und Oberflächenspannung des Dispersionsmittels sind [135]. Da trotz des höheren Dipolmoments und Oberflächenspannung von Isopropanol gegenüber Pentan (s. Tabelle 9) die REM-Partikelgrößen sowie Kristallitgrößen von LiF-P unter denen von LiF-I

liegen kann geschlossen werden, dass dieser Effekt bei der LiF-Vermahlung nur eine untergeordnete Rolle spielt.

Verschiedentlich wurde gezeigt, dass die Viskosität des Dispersionsmittels sowie des Mahlgutschlickers die Verkleinerungsvorgänge beim Mahlprozess stark beeinflussen kann [126,135]. Daher kann vermutet werden, dass die Unterschiede zwischen LiF-P und LiF-I unter anderem auf der niedrigeren Viskosität von Pentan gegenüber Isopropanol (s. Tabelle 9) beruhen. Die verschiedenen Dampfdrücke von Pentan und Isopropanol können bei der Temperaturerhöhung während dem Mahlprozess zu unterschiedlichen Änderungen der Viskosität des Mahlgutschlickers führen. Mittels der allgemeinen Gasgleichung kann abgeschätzt werden, welches Volumen des eingesetzten Dispersionsmittels durch die Erwärmung verdampft und welche Menge sich noch in der flüssigen Phase befindet. Danach ergibt sich, dass von den eingesetzten 8,5 ml Dispersionsmittel 7,2 ml Pentan beziehungsweise 8,3 ml Isopropanol, bei einer angenommenen Temperatur von 100 °C, flüssig sind. Wie stark sich diese Unterschiede auf die Partikel- und Kristallitgröße auswirken oder ob sie die Unterschiede im Umfang des Mahlkugelabriebs erklären können, bedarf weiterer Untersuchungen.

Tabelle 9: Physikalische Eigenschaften der bei der Vermahlung eingesetzten Dispersionmittel bei 25°C [222].

Dispersionmittel	Dampfdruck [mPa]	Dipolmoment [10 ⁻³⁰ Cm]	Viskosität [mNsm ⁻²]	Oberflächenspannung [mNm ⁻¹]
Pentan	68,3	~0	0,224	15,5
Isopropanol	6,02	5,2	2,04	20,9

Die REM-Partikelgrößen korrelieren qualitativ mit den Kristallitgrößen, die mittels der WPPF-Methode berechnet wurden. Die REM-Partikelgrößen liegen höher, was dadurch bedingt sein kann, dass Primärpartikel durch innere Korngrenzen in mehrere kohärent streuende Domänen unterteilt sind. Die deutlich höhere BET-Partikelgröße von LiF-T, bei einer nur geringfügig höheren REM-Partikelgröße, deutet auf eine stärkere Agglomeration von LiF-T gegenüber den in Dispersionsmitteln vermahlenen Proben hin. Dies ist in Übereinstimmung mit der Beobachtung von dichten Agglomeraten in den REM-Aufnahmen von LiF-T (vgl. Abbildung 32). Die Unterschiede in der Agglomeration können dadurch erklärt werden, dass bei Nassvermahlung bei einem Partikelbruch die Fragmente durch das Dispersionsmittel und der Fluidströmung zwischen den Mahlkugeln getrennt, sowie gegen Agglomeration stabilisiert werden können [127].

Aufgrund dem geringen Mahlkugelabrieb und der niedrigen Kristallit- sowie Partikelgröße von LiF-P wurden die weiteren Versuche mit Pentan als Dispersionsmittel durchgeführt.

5.1.1.2 Einfluss des Kugel zu Pulver Verhältnisses und der Kugelmasse

Es wurde untersucht, wie sich eine Variation des B/P-Verhältnisses auf das Ergebnis der LiF-Vermahlung auswirkt. Dazu wurden unterschiedliche Mengen LiF mit 10 und 20 mm Kugeln (14 bzw. 2 Stück) für 10 h in Pentan (2,8 ml/g) vermahlen. Beim B/P-Verhältnis von 16,2 wurden Si_3N_4 Kugeln verwendet, bei den höheren Verhältnissen WC-Kugeln. Die Proben werden mit LiF- \tilde{x} bezeichnet, wobei \tilde{x} das B/P-Verhältnis angibt. Tabelle 10 gibt einen Überblick über die Parameter bei der Vermahlung sowie die Probenbezeichnungen:

Tabelle 10: B/P-Verhältnis, Material der Mahlkugeln sowie eingesetzte Menge an Mahlgut.

Probenbezeichnung	B/P-Verhältnis	Material der Mahlkugeln	Mahlgutmenge	Mahldauer
LiF-16,2	16,2	Si_3N_4	3 g	10 h
LiF-38,5	38,5	WC	6 g	10 h
LiF-77	77	WC	3 g	10 h
LiF-154	154	WC	1,5 g	10 h

Die Proben wurden zunächst mittels XRD charakterisiert. Die Röntgendiffraktogramme der Proben sind in Abbildung 34 dargestellt:

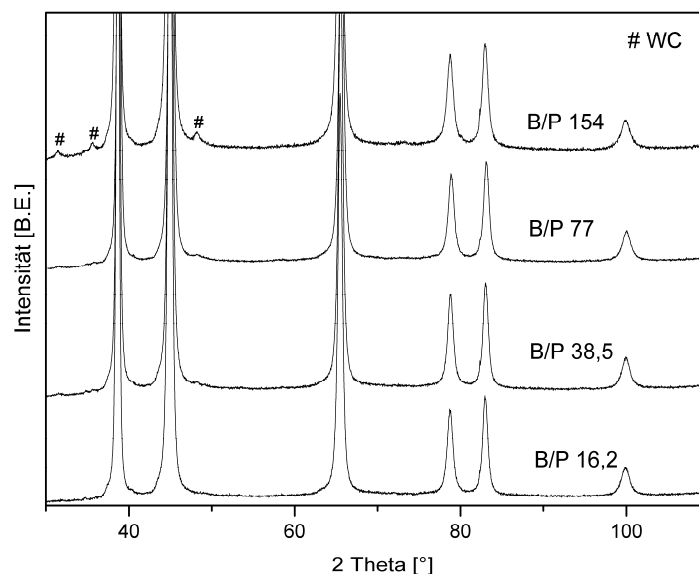


Abbildung 34: Röntgendiffraktogramme der mit unterschiedlichen B/P-Verhältnissen vermahlenen LiF Proben.

In allen Röntgendiffraktogrammen werden die gegenüber dem Ausgangsmaterial stark verbreiterten Reflexe der LiF-Phase detektiert. Ab einem B/P-Verhältnis von 154 treten Reflexe von WC durch Mahlkuglabrieb auf. Der WC-Gehalt nimmt mit ansteigendem B/P-Verhältnis zu, was an der Zunahme der Intensität dieser Reflexe erkennbar ist. Dies kann durch eine schwächere Dämpfung der Stöße zwischen Mahlkugeln und Mahlbecherwand, sowie durch die niedrigere Menge an Mahlgut mit Zunahme des B/P-Verhältnisses erklärt werden. Wie in Abbildung 35 b) gezeigt wird, nimmt die Kristallitgröße, die durch Analyse der Röntgendiffraktogramme mittels der WPPF-Methode berechnet wurde, mit ansteigendem B/P-Verhältnis näherungsweise linear von 26 auf 21 nm ab, ebenso reduziert sich die Anisotropie der Kristallite von 1,9 auf 1,6 nm. Die Mikrodehnungen steigen mit Zunahme des B/P-Verhältnisses von 0,27 auf 0,35 % an.

Die aus N_2 -Physisorptionsmessungen bestimmten BET-Partikeldurchmesser der Proben sind in Abbildung 35 a) gezeigt. Während sich der BET-Partikeldurchmesser der mit WC-Kugeln vermahlenen Proben mit abnehmendem B/P-Verhältnis nur wenig ändert (von 59 nm bei LiF-154 auf 61 nm bei LiF-38,5), wird bei der mit Si_3N_4 -Kugeln vermahlenen Probe LiF-16,2 ein deutlich größerer BET-Partikeldurchmesser von 101 nm beobachtet.

Aus REM-Aufnahmen wurden Partikelgrößen ermittelt, welche näherungsweise logarithmisch-normalverteilt sind (siehe Anhang, Abbildung 100). In Abbildung 35 a) ist der daraus bestimmte mittlere REM-Partikeldurchmesser sowie die durch die Standardabweichung charakterisierte Breite der Partikelgrößenverteilung dargestellt. Mit zunehmendem B/P-Verhältnis nimmt der REM-Partikeldurchmesser von 58 auf 38 nm ab. Zusätzlich reduziert sich die Breite der Partikelgrößenverteilung von 24 auf 16 nm.

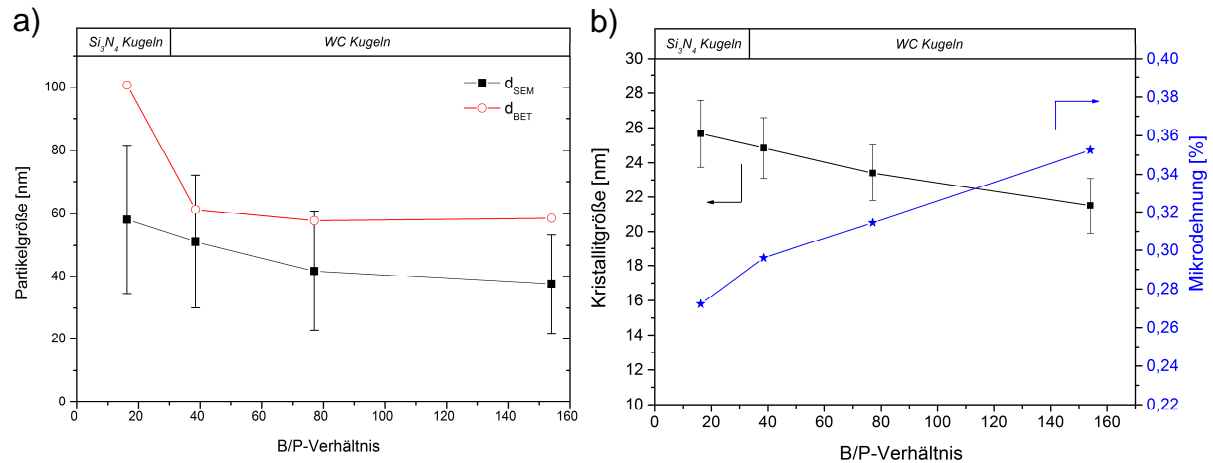


Abbildung 35: a) Einfluss des B/P-Verhältnisses beim Kugelmahlen von LiF auf die REM- und BET-Partikelgröße (die Fehlerbalken geben die Standardabweichung der REM-Partikelgrößenverteilung an) sowie auf die Kristallitgröße und Mikrodehnung (b, die Fehlerbalken geben die Anisotropie der Kristallite an).

Die stärkere Reduktion von REM- und BET-Partikeldurchmesser sowie der Kristallitgröße mit zunehmendem B/P-Verhältnis kann durch die Erhöhung der auf die Mahlgutmenge bezogenen Mahlenergie, sowie Zunahme der Frequenz der Kugel-Partikel-Kollision erklärt werden [110]. Der näherungsweise lineare Zusammenhang zwischen B/P-Verhältnis und Kristallitgröße beziehungsweise Mikrodehnung suggeriert, dass sich der Unterschied zwischen dem Gewicht der Si_3N_4 und WC Kugeln und der daraus resultierenden unterschiedlichen Belastungsintensität nur geringfügig auf die Verformungsvorgänge auswirkt. Der große Unterschied des BET-Partikeldurchmessers zwischen der mit Si_3N_4 -Kugeln vermahlenen Probe LiF-16,2 und den mit WC-Kugeln vermahlenen Proben korreliert nicht mit einer entsprechend großen Änderung der REM-Partikelgröße oder Kristallitgröße der Proben. Dies deutet darauf hin, dass die BET-Oberfläche bei LiF-16,2 durch eine Agglomeration der LiF-Partikel reduziert ist.

Für die folgenden Experimente wurde ein B/P-Verhältnis von 77 gewählt, da sich mit diesem Verhältnis niedrige Partikel- und Kristallitgrößen bei einem vergleichsweise geringen Grad an Verunreinigung durch Mahlkugelabrieb erzielen lassen.

5.1.1.3 Einfluss der Kugelgröße und Mahldauer

Der Einfluss der Mahlkugelgröße wurde anhand einer Versuchsreihe untersucht, bei der LiF mit 1,6 mm, 10 mm, 20 mm sowie einer Mischung aus 10 und 20 mm Kugeln für unterschiedliche Zeiten vermahlen wurde. Es wurde Pentan als Dispersionsmittel verwendet und die Anzahl der Kugeln variiert, um ein konstantes B/P-Verhältnis von 77 zu gewährleisten. Die Proben werden im Folgenden mit LiF- k - t bezeichnet, wobei k die Kugelgröße in Millimetern und t die Mahldauer in Stunden angibt. Tabelle 11 gibt eine Übersicht über die durchgeführten Experimente:

Tabelle 11: Probenbezeichnung und verwendete Mahlkugelanzahl bei der LiF-Vermahlung in einer Planetenkugelmühle.

Kugelgröße	Anzahl Kugeln	Mahldauer					
		2 h	5 h	10 h	20 h	40 h	80 h
1,6 mm	~ 6400	LiF-1,6-2h	-	-	LiF-1,6-20h	LiF-1,6-40h	-
10 mm	30	-	-	-	LiF-10-20h	-	-
20 mm	4	-	-	-	LiF-20-20h	-	-
10/20 mm	14 / 2	LiF-20/10-2h	LiF-20/10-5h	LiF-20/20-10h	LiF-20/10-20h	LiF-20/10-40h	LiF-20/10-80h

Zunächst wurden die Proben mittels XRD charakterisiert. Die Röntgendiffraktogramme der Proben LiF-1,6- t sowie LiF-10/20- t werden in Abbildung 36 gezeigt. Die Reflexe der LiF Phase werden in allen Proben detektiert, zusätzlich Reflexe von WC, deren Intensität mit der Mahldauer zunimmt und die auf Mahlkugelabrieb zurückgeführt werden können. Die Menge der WC in der am stärksten verunreinigten Proben LiF-10/20-80h und LiF-1,6-80h wurde mit einer Rietveld-Verfeinerung sowie EDX auf weniger als 1 Massen % abgeschätzt.

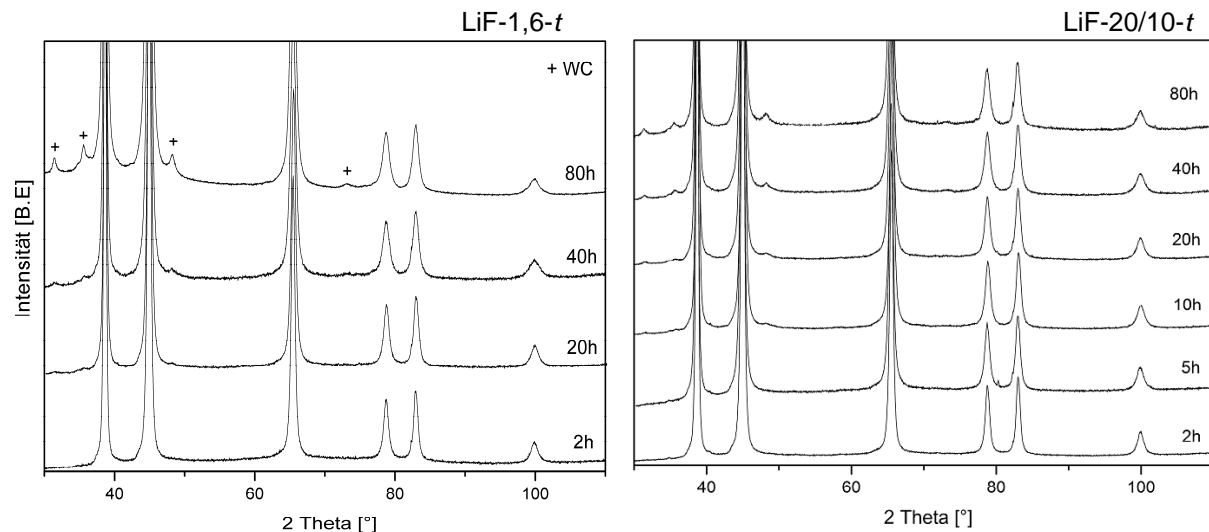


Abbildung 36: Röntgendiffraktogramme von LiF-1,6-*t* (links) sowie LiF-20/10-*t* (rechts) nach unterschiedlichen Mahldauern *t*, welche in den Grafiken angegeben sind.

Nach dem WPPF-Verfahren wurden aus den Röntgendiffraktogrammen Kristallitgrößen sowie Mikrodehnungen berechnet, welche in Abbildung 37 wiedergegeben sind. Es wird bei den Proben LiF-20/10-*t* sowie LiF-1,6-*t* eine Reduktion der Kristallitgröße auf etwa 26 nm nach 2 h und 22 beziehungsweise 19 nm nach 40 h Mahldauer, sowie ein leichter Wiederanstieg bei Überschreitung einer Mahldauer von 40 h bei LiF-20/10-80h beobachtet. Die Kristallitgrößen der Proben LiF-20-20h und LiF-10-20h sind geringfügig höher als die der anderen Proben bei 20 h Mahldauer. Die niedrigste Kristallitgröße wird bei LiF-1,6-80h beobachtet; sie beträgt 17 nm. Die Anisotropie der Kristallite liegt bei allen den Proben in einem Bereich von 1,3 bis 2 nm.

Die Mikrodehnungen der Proben LiF-20/10-*t* steigen innerhalb der ersten 10 h der Vermahlung von 0,25 % auf 0,32 % an und ändern sich anschließend nur noch geringfügig. Bei LiF-1,6-2h, LiF-1,6-20h sowie LiF-10-20h werden vergleichbare Mikrodehnungen gemessen, bei LiF-20-20h ist die Mikrodehnung geringer und bei den mit 1,6 mm Kugeln vermahlenen Proben ab 20 h Mahldauer höher als die von LiF-20/10-*t*.

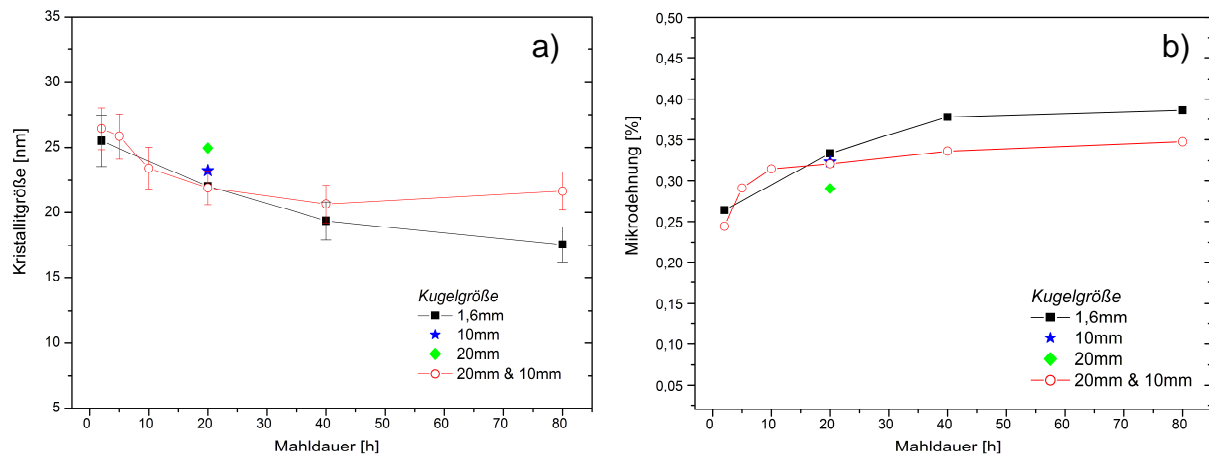


Abbildung 37: Einfluss der Kugelgröße beim Kugelmahlen von LiF auf Kristallitgröße (a) sowie Mikrodehnungen (b) in Abhängigkeit von der Mahldauer. Die Anisotropie der Kristallite von LiF-10-20h, LiF-20-20h sowie LiF-1,6-20h ist mit der von LiF-20/10-t vergleichbar aber aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht in a) dargestellt.

Weiterhin wurden die Proben mittels REM charakterisiert. In den REM-Aufnahmen der Probe LiF-20/10-2h, welche in Abbildung 38 gezeigt wird, werden neben Partikeln mit Abmessungen von einigen 10 nm auch größere Partikel mit scharfen Kanten beobachtet. In den länger vermahlenden Proben treten diese größeren Fragmente nicht mehr auf, stattdessen gibt es kleinere Partikel mit abgerundeten Ecken und oft länglicher Form. Dies deutet auf eine Zerkleinerung der Partikel durch Sprödbruch in den ersten Stunden des Mahlprozesse und Abrasion der Kanten bei längerer Vermahlung hin [223]. Die längliche Form der Partikel kann durch eine elastische sowie plastische Anisotropie erklärt werden, welche bei Verformung beziehungsweise Bruchexperimenten von LiF beobachtet wurde [224,225].

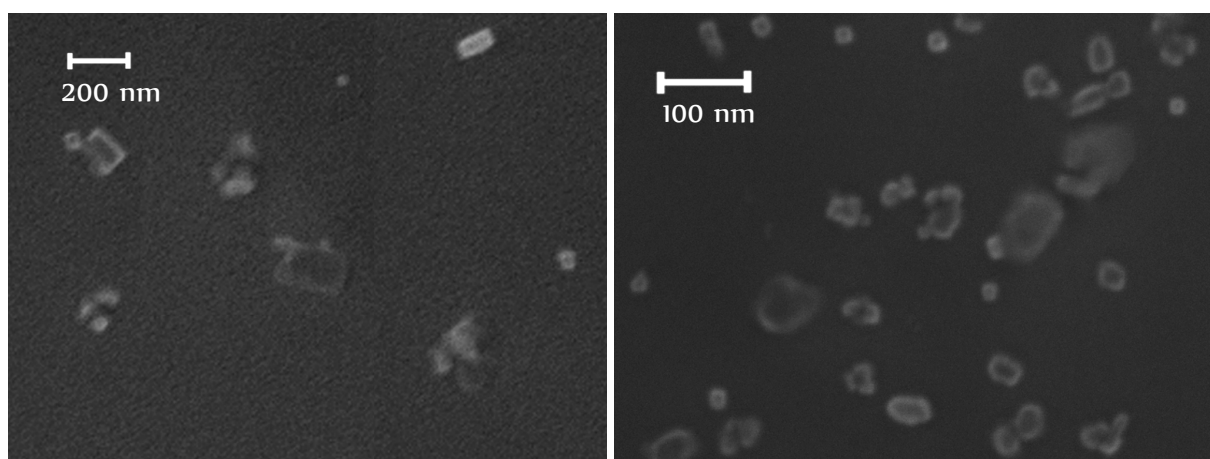


Abbildung 38: REM-Aufnahmen von LiF-20/10-2h (links) sowie LiF-20/10-10h (rechts).

In Abbildung 39 sind die aus den REM-Aufnahmen bestimmten Partikelgrößenverteilungen der Proben LiF-20/10-t gezeigt. Bei der Probe LiF-20/10-2h weist die Verteilung

noch eine bimodale Form mit einem Zweitmaximum bei etwa 250 nm auf. Im Verlaufe des Mahlprozesses nähert sich die Form der Verteilung näher an eine Log-Normalverteilung an.

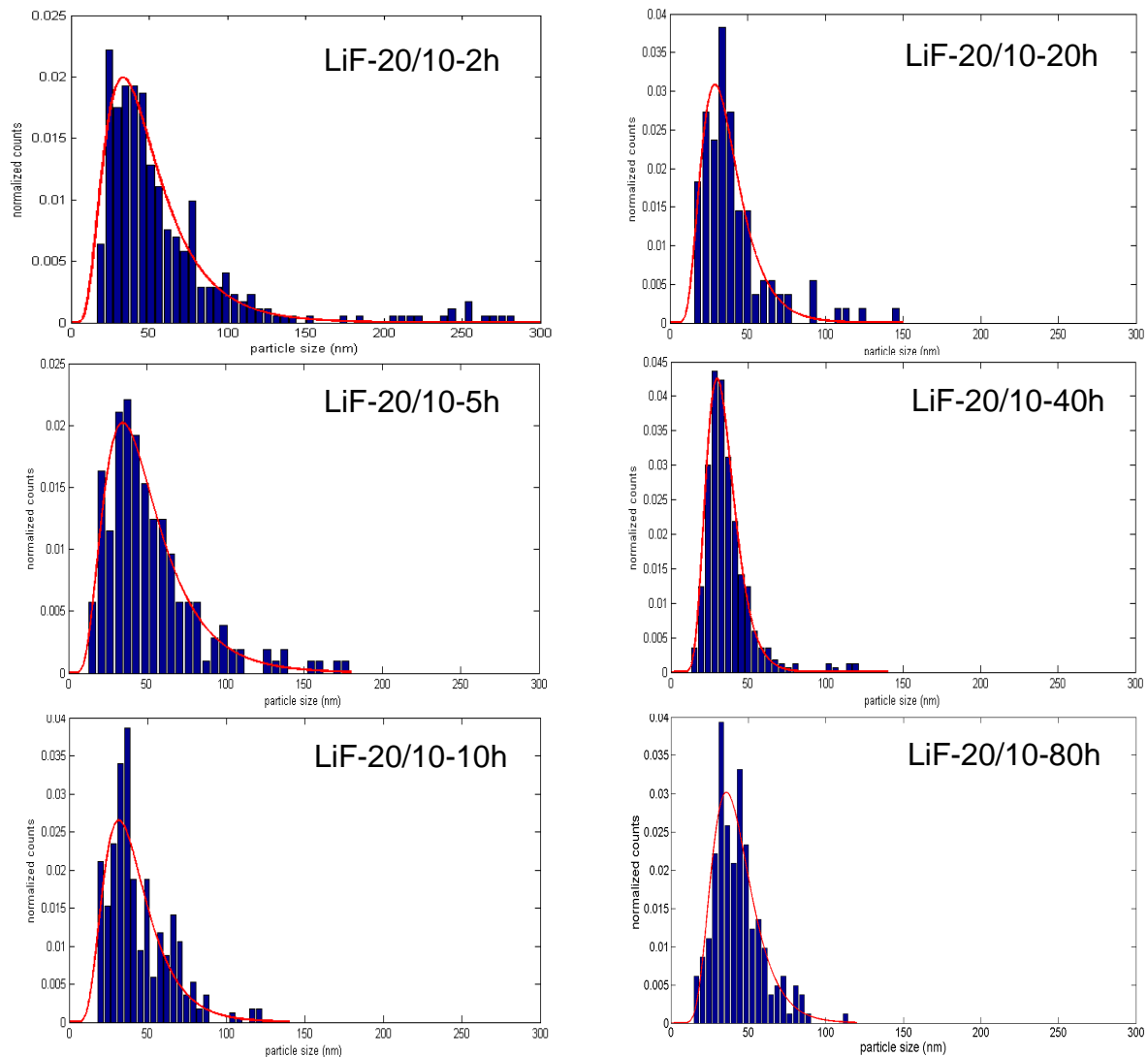


Abbildung 39: Aus REM-Aufnahmen erstellte Partikelgrößenverteilungen von LiF-20/10- t nach unterschiedlichen Mahldauern t . Die rote Kurve stellt die Anpassung durch eine Log-Normalverteilung an die Messwerte dar.

Die Mittelwerte sowie Standardabweichung der REM-Partikelgrößenverteilungen der Proben werden in Abbildung 40 a) miteinander verglichen. Bei LiF-20/10- t verringert sich die Partikelgröße von 50 nm nach 2 h Mahldauer bis auf einen Minimalwert von 34 nm nach 40 h Mahldauer und steigt bei 80 h Mahldauer auf einen Wert von 43 nm an. Auch die Breite der Verteilung nimmt von 28 nm nach zwei Stunden auf 11 nm nach 40 Stunden ab und steigt bis 80 h Mahldauer wieder leicht an. Auch bei den mit 1,6 mm Kugeln vermahlenen Proben wird das Durchlaufen eines Minimalwerts der REM-Partikelgröße beobachtet. Die Partikelgröße nach 2 bzw. 80 h ist nahezu identisch mit der von LiF-20/10- t . Bei 20 und 40 h Mahldauer werden etwas höhere Werte gemessen. Die Breite der Partikelgrößenverteilung beträgt 28 nm bei

LiF-1,6-2h, wird also in dieser Probe schneller reduziert als bei LiF-20/10-t. Die Abnahme der Verteilungsbreite sowie Reduktion des Grobgutanteils kann dadurch erklärt werden, dass mit abnehmendem Partikeldurchmesser die Triebkraft für Kaltverschweißung und Agglomeration ansteigt, wogegen sowohl elastischer als auch plastischer Partikelbruch unwahrscheinlicher wird [115,124]. Die REM-Partikelgröße der Probe LiF-10-2h ist vergleichbar mit der von LiF-20/10-20h.

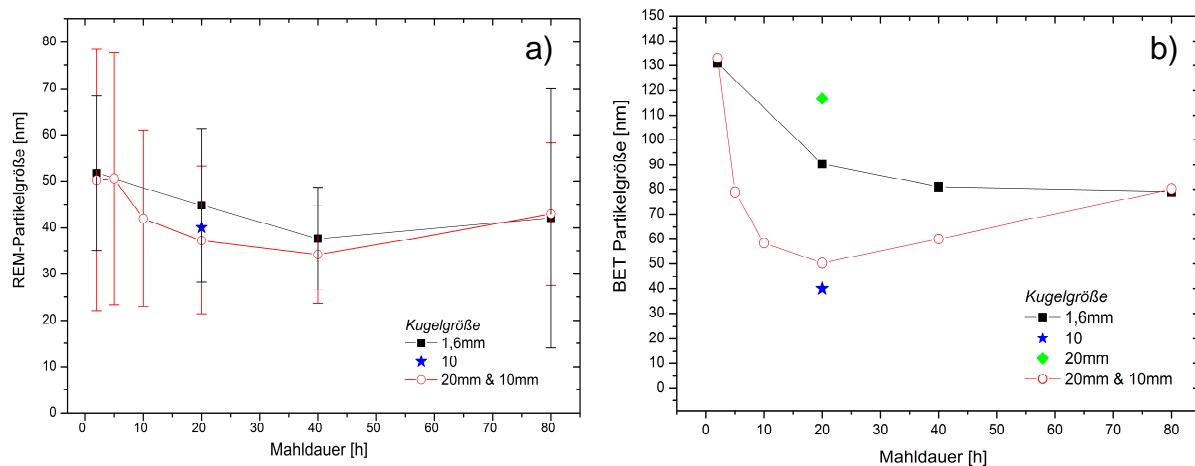


Abbildung 40: REM- und BET-Partikelgröße (a beziehungsweise b) in Abhängigkeit von der Mahldauer bei Verwendung unterschiedlicher Kugelgrößen.

Die aus N_2 -Physisorptionsmessungen bestimmten BET-Partikelgrößen sind in Abbildung 40 b) wiedergegeben. Die BET-Partikelgröße von LiF-20/10-t durchläuft einen Minimalwert von 50 nm nach 20 Stunden Mahldauer und steigt anschließend nahezu linear auf 80 nm bei LiF-20/10-80h an. Es zeigt sich darüber hinaus ein starker Einfluss der Kugelgröße auf die BET-Partikelgröße der Proben. Während bei 2 h Mahldauer kein Unterschied zwischen der BET-Partikelgröße von LiF-20/20-2h und LiF-1,6-2h feststellbar ist, sinkt sie bei LiF-1,6-t langsamer ab und beträgt nach 80 h Mahldauer 79 nm. Bei 20 h Mahldauer zeigen sowohl die mit 1,6 mm Kugeln als die mit 20 mm Kugeln vermahlene Proben wesentlich größere BET-Partikelgrößen, als LiF-20/10-20h und LiF-10-20h. Da, ähnlich wie bei LiF-16,2 und LiF-T (s. vorige Abschnitte) die BET-Partikelgröße gegenüber der REM-Partikelgröße abweicht, kann auf eine unterschiedlich ausgeprägte Agglomeration der Proben geschlossen werden.

Die Verwendung einer Mischung aus 10 und 20 mm Mahlkörpern führt bei 20 h Mahldauer, abgesehen von der geringeren BET-Partikelgröße von LiF-10-20h, zu den niedrigsten Partikel- sowie Kristallitgrößen. Die stärkere Größenreduktion bei der Verwendung unterschiedlich großer Mahlkörper wurde schon verschiedentlich beobachtet und kann durch Steigerung des Energieeintrags sowie unterschiedlicher Relativgeschwindigkeiten der Kugeloberflächen zueinander, erklärt werden [133,226]. Der bei den Proben LiF-20/10-t und

LiF-1,6-*t* beobachtete Wiederanstieg der Kristallit- sowie Partikelgröße zeigt, dass ab einem bestimmten Zeitpunkt die Wachstumsprozesse durch Kaltverschweißung, beziehungsweise Agglomeration, über die Zerkleinerungsprozesse überwiegen.

Die Zunahme der Mikrodehnung mit abnehmendem Mahlkugeldurchmesser bei 20 h Mahldauer zeigt, dass plastische Verformungen bei Verwendung kleinerer Mahlkörper begünstigt werden. Die Beobachtung eines hohen Werts der Mikrodehnung bei LiF-1,6-40h bzw. LiF-1,6-80h, bei gleichzeitig vergleichsweise großem REM-Partikeldurchmesser, zeigt, dass die eingebrachte Mahlenergie bei Verwendung dieser Mahlkörper zu stärkerer plastischer Verformung führt, welche in einer niedrigeren Kristallitgröße resultiert jedoch nicht zu einem Bruch von Partikeln führt. . Außerdem kann daraus geschlossen werden, dass der bei LiF-20/10-*t* beobachtete Sättigungswert nicht materialspezifisch ist, sondern von anderen Parametern beeinflusst wird. Da das plastisch-elastische Bruchverhalten von LiF stark von der Beanspruchungsart (z.B. Scher- gegenüber Druckbeanspruchung), Temperatur, Verformungsgeschwindigkeit und Verformungsintensität abhängt [216,227] bedarf es weiterer Untersuchungen um diese Beobachtung zu erklären.

5.1.2 Vermahlung in Shakermühle

Bei der Vermahlung in einer Shakermühle (SPEX 8000 von CertiPrep) wurde 2 g LiF mit Stahl-Mahlkugeln mit 10 mm Durchmesser in einem Mahlbecher von 65 ml Volumen ohne Verwendung eines Dispersionsmittels vermahlen. Das B/P-Verhältnis betrug 20 und der Mahlvorgang wurde nach jeweils 30 min Mahldauer für 15 min unterbrochen, um eine zu starke Erwärmung des Mahlbechers zu verhindern.

Mittels der WPPF-Methode wurden aus den Röntgendiffraktogrammen Kristallitgrößen sowie Mikrodehnungen berechnet, diese sind in Abbildung 42 dargestellt. Die Kristallitgröße beträgt 30 nm bei LiF-S-1h, durchläuft nach 5 h Mahldauer einen nahezu gleich großen Minimalwert von etwa 28 nm und steigt danach wieder leicht bis auf 32 nm bei LiF-S-10h an. Die Kristallitanisotropie liegt bis 5 h Mahldauer bei 1,8 nm, bei LiF-S-10h beträgt sie 3 nm. Die Mikrodehnungen steigen von 0,18 % bei LiF-S-1h auf 0,2 % bei LiF-S-2h an und bleiben anschließend nahezu konstant.

Wie bei den in der Planetenkugelmühle vermahlenden Proben werden auf REM-Aufnahmen (Abbildung 41) bei kurzer Mahldauer (LiF-S-1h) noch teilweise scharfkantige Bruchfragmente gefunden, während in der 10 h vermahlenden Proben vermehrt abgeflachte oder ellipsoidförmige Partikel beobachtet werden.

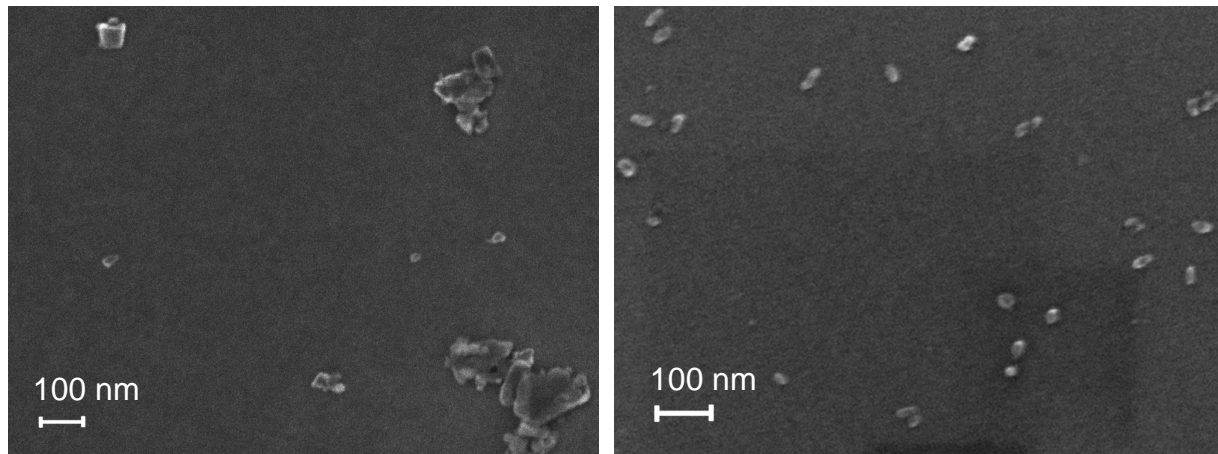


Abbildung 41: REM-Aufnahmen von LiF-S-1h (links) und LiF-S-10h (rechts).

Aus den REM-Aufnahmen wurden Partikelgrößen bestimmt, welche sich als näherungsweise logarithmisch-normalverteilt zeigten. In Abbildung 42 ist die aus den Partikelgrößenverteilungen bestimmte mittlere REM-Partikelgröße in Abhängigkeit von der Mahldauer gezeigt. Sie beträgt 43 nm bei LiF-S-1h und sinkt bis auf 30 nm bei LiF-S-5h. Eine Ausdehnung der Mahldauer auf 10 h bewirkt keine weitere Reduktion der REM-Partikelgröße. Die Breite (Standardabweichung) der Partikelgrößenverteilung nimmt während der ersten 5 h Mahldauer von 32 nm bei LiF-S-1h, auf 14 nm bei LiF-S-5h ab und steigt anschließend wieder leicht an.

Die aus N_2 -Physisorptionsmessungen bestimmte BET-Partikelgröße ist ebenfalls in Abbildung 42 gezeigt. Die BET-Partikelgröße nimmt von 204 nm nach 1 h auf einen Minimalwert von 116 nm nach 5 h Mahldauer ab und steigt anschließend bis auf 151 nm bei LiF-S-10h an.

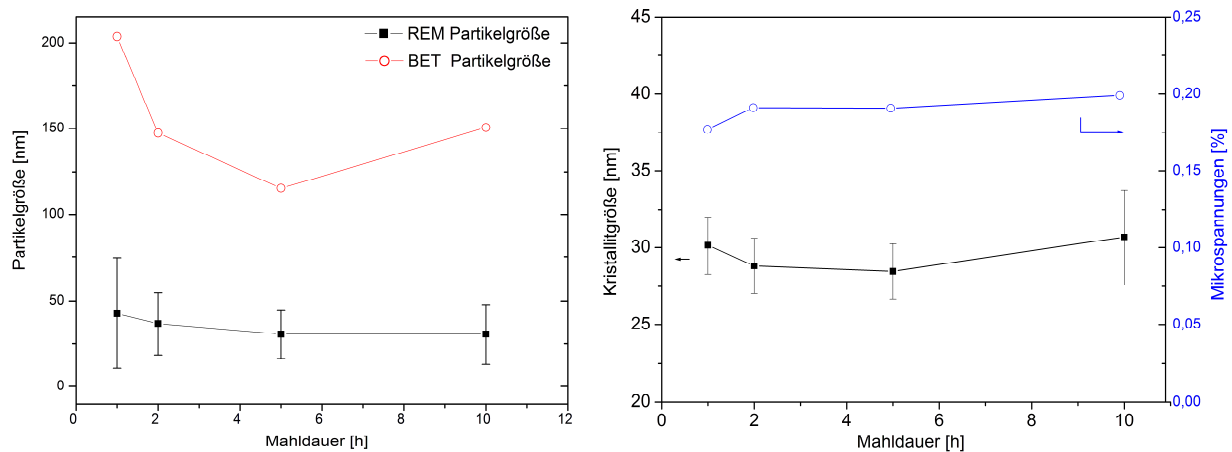


Abbildung 42: BET-Partikelgröße sowie REM-Partikelgrößen (links, die Fehlerbalken geben die Standardabweichung der Partikelgrößenverteilung an) sowie Kristallitgröße und Mikrodehnungen (rechts) von in der Shakermühle vermahlenem LiF.

Gegenüber den in der Planetenkugelmühle in Dispersion vermahlenen Proben verändern sich die Mikrodehnungen schon ab 2 h praktisch nicht mehr. Dies legt nahe, dass sich Defekterzeugungs- und Erholungsprozesse ab diesem Zeitpunkt ausgleichen. Die Zunahme der Kristallitgröße sowie der BET-Partikelgröße bei 10 h Mahldauer zeigt, dass bei Ausdehnung die Kaltverschweißungs- beziehungsweise Agglomerationsprozesse über die Bruchprozesse überwiegen.

Die BET-Partikelgröße liegt deutlich über der REM-Partikelgröße. Eine ähnliche Beobachtung wurde auch bei der trocken in der Planetenkugelmühle vermahlenen Probe LiF-T (vgl. Abschnitt 5.1.1.1) gemacht und zeigt die stark ausgeprägte Agglomeration der Partikel bei Trockenvermahlung. Die Vermahlung in einem Dispersionsmittel war aufgrund mangelnder Druckbeständigkeit des Mahlbeckers nicht möglich, daher wurden keine weiteren Experimente mit der Shakermühle durchgeführt.

Mit einigen ausgewählten LiF-Nanopulvern wurden im nächsten Schritt Co/LiF/C Nanokomposite synthetisiert und deren elektrochemischen Eigenschaften als Elektrodenmaterialien getestet (siehe S. 122 ff.). Dabei zeigte sich, dass die Partikelgröße des LiF einen starken Einfluss auf die Kapazität der Co/LiF/C Nanokomposite hat und durch die Optimierung der Vermahlungsparametern deutlich höhere Kapazitäten erreicht werden können.

5.2 *Synthese und Charakterisierung von Kathoden-Nanokompositen*

Die Konversionsreaktion von Metallfluoriden (MF_x) mit Lithium führt nach Gl. (13) zur Ausbildung eines Zweiphasensystems aus Metall (M) und LiF. Kathodenmaterialien, die nach diesem Prinzip Lithium speichern, müssen im Ausgangszustand daher entweder MF_x (geladener Zustand) oder M und LiF in einer nanoskaligen Mischung (entladener Zustand) enthalten.

In diesem Abschnitt wird die Synthese von Nanokompositen beschrieben, in denen entweder MF_2 oder M und LiF, eingebettet in Kohlenstoffmatrizen unterschiedlicher Morphologie, vorliegen. Metallfluorid/Kohlenstoff (MF_2/C) Nanokomposite wurden mittels zweier unterschiedlicher Synthesemethoden hergestellt. In 5.2.1 ist die Synthese von MnF_2/C , NiF_2/C und CoF_2/C Nanokompositen durch Kugelmahlen beschrieben, in 5.2.2 die Synthese von $\text{CoF}_2\text{-C-RI}$ Nanokompositen durch reaktive Interkalation. Die Synthese der lithiierten Co/LiF/C , Mn/LiF/C und Ni/LiF/C Nanokomposite durch Pyrolyse von Metallocen/LiF-Mischungen wird in 5.2.4 beschrieben.

Die reversible Reaktion von Lithium mit Cobaltfluoridverbindungen, wie CoF_3 oder Li_xCoF_3 ($x \leq 1$), in denen Co in höheren Oxidationsstufen als 2^+ vorliegt, ist bisher experimentell noch nicht gezeigt worden. Zur Aufklärung, ob eine solche Reaktion in einem Spannungsbereich von 4,2 bis 5,4 V gegenüber Li/Li^+ beobachtet werden kann, wurde in Abschnitt 5.2.3 die Synthese eines CoF_3/C sowie eines $\text{CoF}_2/\text{LiF/C}$ Nanokomposits untersucht.

5.2.1 MF_2/C Nanokomposite - Synthese durch Kugelmahlen

Metallfluoride können durch Kugelmahlen mit Leitzusätzen, wie beispielsweise Graphit, elektrochemisch aktiviert werden, und bei niedrigen Strömen können im Batterietest im ersten Zyklus Kapazitäten nahe der theoretischen Kapazität erreicht werden [6,8,80,228,229]. Nach diesem Verfahren wurden CoF_2/C , NiF_2/C und MnF_2/C Nanokomposite synthetisiert an denen unter anderem Reaktionspotentiale und Kinetik der Reaktion mit Lithium untersucht wurden. Dazu wurden CoF_2 , NiF_2 und MnF_2 (Alfa Aesar, 99,99 %) mit jeweils 30 m.-% synthetischem Graphit (Alfa Aesar, 99,9995 %) mit WC Kugeln (B/P-Verhältnis 185/1) bei 600 U/min für 3 h in einer Planetenkugelmühle vermahlen.

Zunächst wurde die Zusammensetzung und Morphologie der Nanokomposite mittels XRD (Mo-Strahlung) analysiert. In Abbildung 43 werden die Röntgendiffraktogramme der Ausgangsstoffe mit denen der Nanokomposite verglichen.

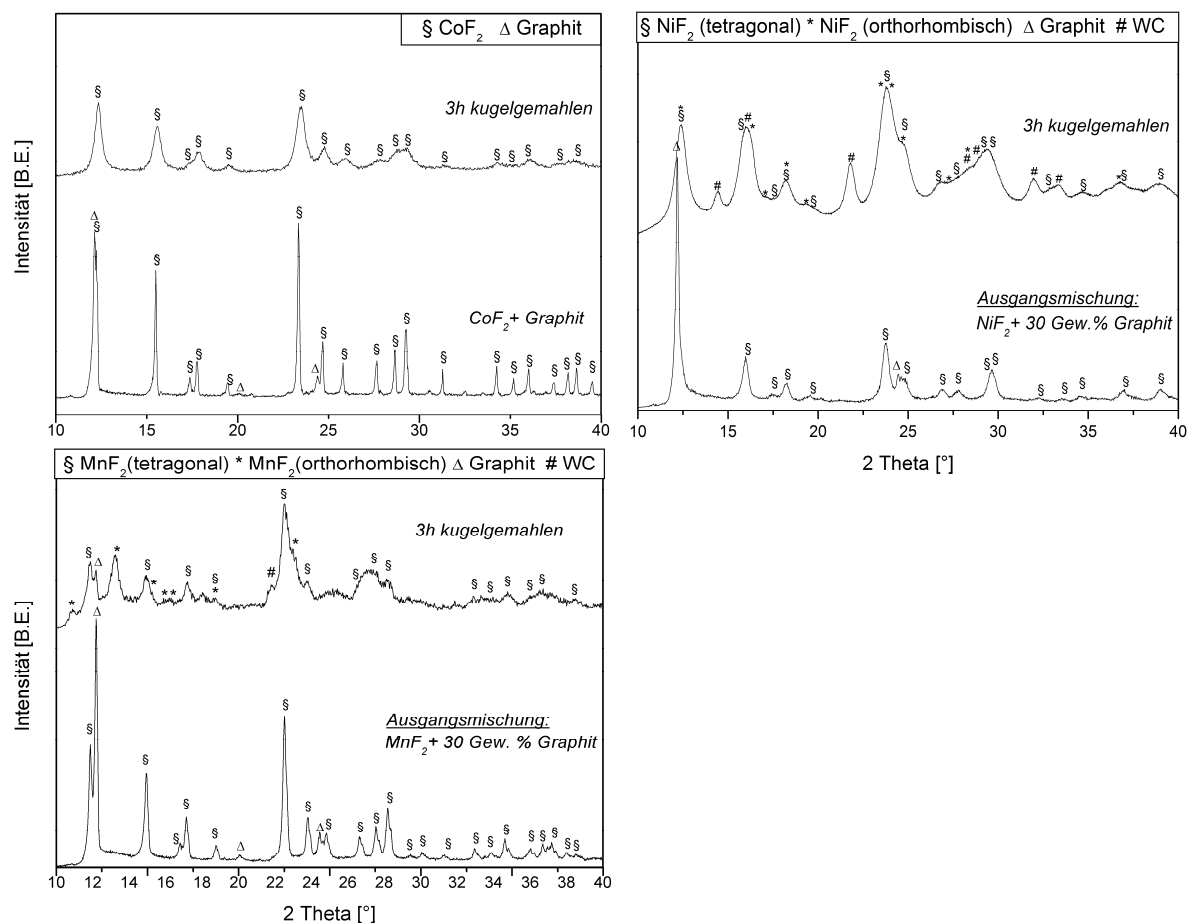


Abbildung 43: Röntgendiffraktogramme (Mo-Strahlung) der Ausgangsmischungen aus Graphit und Metallfluoriden sowie der durch Kugelmahlen synthetisierten MF_2/C Nanokomposite.

Die in den Ausgangsmischungen detektierten Reflexe der tetragonalen Fluoridphasen NiF_2 (PDF 00-024-0792), MnF_2 (PDF 00-024-0727) beziehungsweise CoF_2 (PDF 00-033-0417) werden auch in den Nanokompositen detektiert. Sie weisen nach dem Kugelmahlen eine signifikante Verbreiterung auf, was auf Reduktion der Kristallitgröße beziehungsweise Entstehung von Mikrospannungen in der Kristallstruktur durch den Mahlprozess zurückzuführen ist. Aufgrund der stark überlappenden Reflexe konnte keine Trennung durch WPPF- oder WH-Verfahren zwischen diesen beiden Effekten vorgenommen werden. Die untere Grenze der Kristallitgröße der tetragonalen MF_2 -Phase wurde durch Bestimmung der Reflexbreite des (101)-Reflexes mittels der Scherrer Formel auf 12-15 nm abgeschätzt. In den Röntgendiffraktogrammen des MnF_2/C und des NiF_2/C Nanokomposits werden zusätzlich Reflexe der orthorhombischen Phase von MnF_2 (PDF 00-017-0864) beziehungsweise NiF_2 (PDF 00-022-0749) beobachtet, welche normalerweise bei Umgebungsdruck nicht stabil sind.

[230,231]. Die Anteile der orthorhombischen Phasen wurden mittels einer Rietveld-Verfeinerung der Röntgendiffraktogramme bestimmt. Der Anteil betrug 56 m.-% beim MnF_2/C Nanokomposit und 40 m.-% beim NiF_2/C Nanokomposit. Die Bildung dieser Phasen kann durch die hohen Druckkräfte, die beim Kugelmahlen auftreten, erklärt werden. Die Reflexe von Graphit (PDF 01-075-1621), die in den Röntgendiffraktogrammen der Ausgangsmischungen detektiert werden, werden in den CoF_2/C und des NiF_2/C Nanokomposits nicht beobachtet. Dies kann einerseits durch eine Amorphisierung der Graphitphase, jedoch auch durch die Überlagerung des (002)-Reflexes dieser Phase mit dem (110)-Reflex der tetragonalen Fluoridphase bedingt sein. Zusätzlich treten in den Nanokompositen schwache Reflexe von Wolframcarbid (WC, PDF 01-072-0097) auf, welche auf Mahlkugelabrieb zurückzuführen sind. Der WC-Gehalt der Nanokomposite wurde mittels einer Rietveld-Verfeinerung der Röntgendiffraktogramme auf 4 m.-% im Falle des NiF_2/C Nanokomposits und weniger als 1 m.-% beim MnF_2/C Nanokomposit abgeschätzt.

Die Morphologie der MF_2/C Nanokomposite wurde mittels REM charakterisiert. In Abbildung 44 sind exemplarisch Aufnahmen des CoF_2/C Nanokomposits gezeigt. Die Nanokomposite bestehen aus Agglomeraten von einigen hundert Nanometern bis zu mehreren Mikrometern Abmessung. In diesen lassen sich, im Rahmen der Auflösung des REM und durch EDX-Analyse, keine Trennung zwischen MF_2 - und Graphit-Phase erkennen, was zeigt, dass diese bis auf einen Bereich von wenigen Nanometern homogen miteinander vermischt sind. Die MnF_2/C und NiF_2/C Nanokomposite weisen ähnliche Morphologien wie das CoF_2/C Nanokomposit auf.

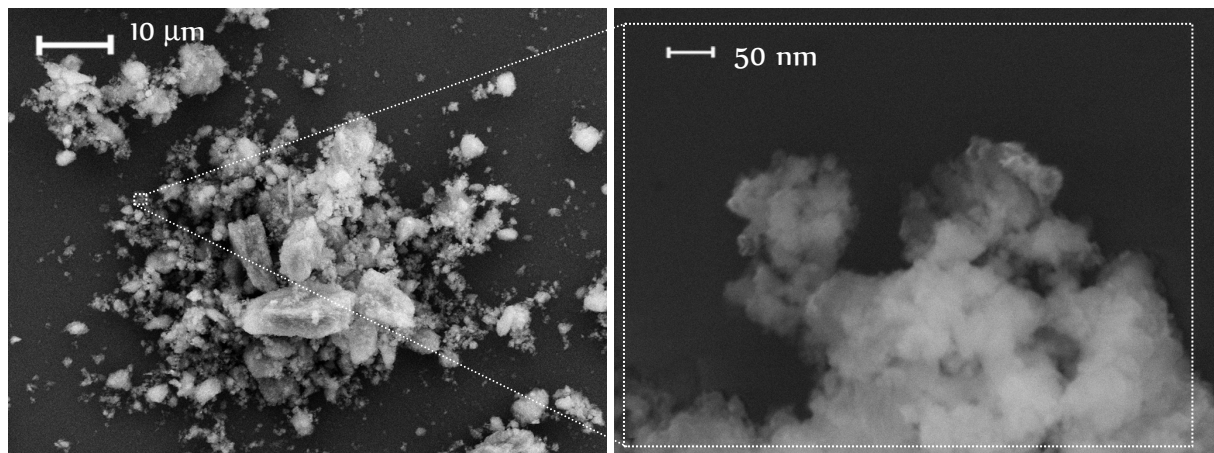


Abbildung 44: REM-Aufnahmen des CoF_2/C Nanokomposits. Rechts ist ein vergrößerter Ausschnitt aus der Übersichtsaufnahme (links) gezeigt.

Weiterhin wurde die Oberfläche des CoF_2/C Nanokomposits durch N_2 -Physisorptionsmessungen bestimmt. Aus der ermittelten Oberfläche von $89,5 \text{ m}^2/\text{g}$ lässt sich nach Gl. (39) ein Partikeldurchmesser von 18 nm abschätzen, was gut mit den aus XRD bestimmten Kristallitgrößen übereinstimmt.

Um die elektrochemischen Eigenschaften der MF_2/C Nanokomposite zu charakterisieren, wurden diese bei C-Raten von C/100 sowie C/20 in einem Spannungsbereich von 1-4,6 V gegenüber Lithium galvanostatisch zyklisiert. Die Potentialkurven des ersten und zweiten Zyklus bei einer Rate von C/100 sind in Abbildung 45 gezeigt:

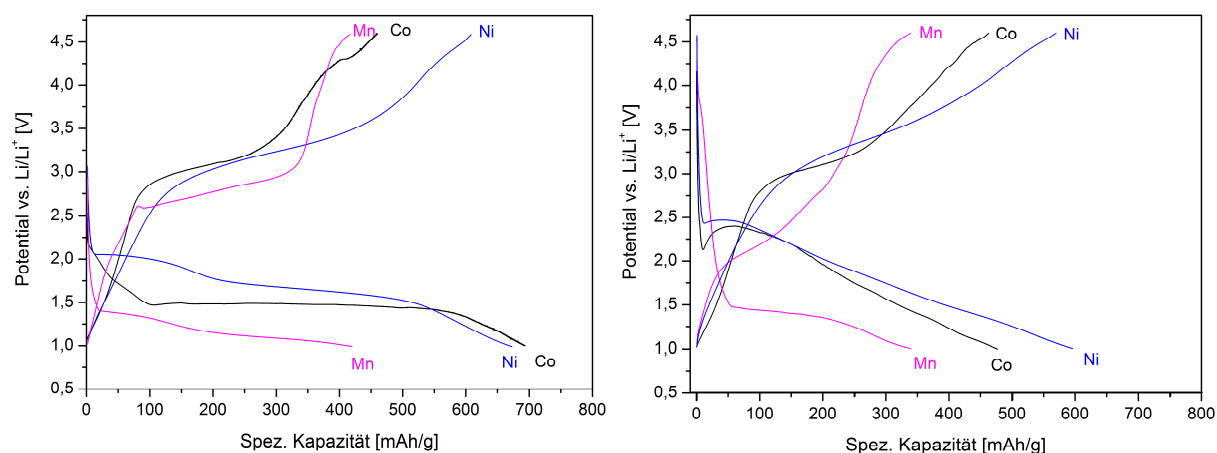


Abbildung 45: Potentialkurven der MF_2/C Nanokomposite im ersten (links) und zweiten Zyklus (rechts) bei einer Rate von C/100 im Spannungsbereich 1-4,6 V.

Beim ersten Entladen treten bei den MnF_2/C und CoF_2/C Nanokompositen ausgedehnte Spannungsplateaus bei 1,3 beziehungsweise 1,7 V nach einem anfänglichen linearen Spannungsabfall auf. Bei dem NiF_2/C Nanokomposit wird ein Plateau bei 2,1 V und bei 1,8 V beobachtet. Die Beobachtung eines zusätzlichen Plateaus weicht von dem in der Literatur beschriebenen Verhalten von tetragonalem NiF_2 ab [11,86,87] und kann durch den Anteil an orthorhombischem NiF_2 bedingt sein. Die Spannungslagen der Entladekurven verhalten sich vom Trend her entsprechend der nach Gl. (3) berechneten EMK der Konversionsreaktion ($\text{NiF}_2 > \text{CoF}_2 > \text{MnF}_2$). Die Werte liegen deutlich unter den berechneten Spannungen, was jedoch typisch für Konversionsreaktionen ist und durch Überspannung infolge der Strukturumwandlung beim ersten Ablauf der Reaktion erklärt werden kann [5].

Der Bereich mit veränderter Steigung gegen Ende des Entladevorgangs des CoF_2 und des NiF_2 Nanokomposits kann auf die in 2.1.2.3 beschriebenen Prozesse, Ladungstrennungsmechanismus beziehungsweise Ausbildung von Gel-artigen Schichten durch Reaktionen mit dem Elektrolyten, zurückgeführt werden. Damit lässt sich auch erklären, dass die beobachtete

Kapazität bei CoF_2/C (693 mAh/g) und NiF_2/C (670 mAh/g) die theoretische Kapazität der Konversionsreaktion (553 beziehungsweise 554 mAh/g) überschreitet. Im Falle von MnF_2 wird keine solche Steigungsänderung der Entladekurven beobachtet. Die Tatsache, dass die Entladekapazität des MnF_2/C Nanokomposits von 418 mAh/g niedriger als die theoretische Kapazität (577 mAh/g) ist, deutet darauf hin, dass die Konversionsreaktion bei 1 V noch nicht abgeschlossen ist, worauf auch die Abwesenheit der Steigungsänderung gegen Ende des Ladevorgangs hinweist. Da bei Potentialen unterhalb 1 V gegenüber Li/Li^+ mit einer Lithiuminterkalation in die Graphitstruktur zu rechnen ist [102], lässt sich bei dem MnF_2/C Nanokomposit die Reaktion von MnF_2 mit Li in diesem Spannungsbereich nicht getrennt untersuchen. Da darüber hinaus für Kathodenmaterialien Reaktionen bei niedrigen Potentialen gegenüber Li/Li^+ nicht von Interesse sind, wurde das MnF_2/C Nanokomposit nicht zu niedrigeren Spannungen zyklisiert.

Beim Laden zeigen alle Materialien ein Plateau, welches bei MnF_2 bei 2,6 V und bei NiF_2 und CoF_2 bei etwa 3 V liegt. Bei CoF_2/C tritt zusätzlich ein schwach ausgeprägtes Plateau bei 4,3 V auf. Bei BiF_3/C und FeF_2/C Nanokompositen wurde bei vergleichbaren Potentialen die Oxidation von SEI-Bestandteilen beobachtet [107]. Ob solche Prozesse auch das bei dem CoF_2/C Nanokomposit beobachtete Plateau verursachen bedarf weiterer Untersuchungen.

Die Kapazität des MnF_2/C , des NiF_2/C und des CoF_2/C Nanokomposits betragen 338, 606 bzw. 459 mAh/g beim ersten Ladevorgang. Es fällt auf, dass beim CoF_2/C Nanokomposit ein höherer irreversibler Kapazitätsverlust als bei dem MnF_2/C und dem NiF_2/C Nanokomposit auftritt. Der Grund dafür ist jedoch unbekannt und bedarf weiterer Untersuchungen.

Die Form der Entladekurve des MnF_2 Nanokomposits weist im zweiten Zyklus nahezu die gleiche Form wie im ersten Zyklus auf. CoF_2 und NiF_2 zeigen dagegen einen abweichenden, untereinander jeweils sehr ähnlichen Potentialverlauf im zweiten Entladevorgang. Es wird ein lokales Spannungsminimum kurz nach Beginn des Ladevorgangs bei einem Potential zwischen 2,1 und 2,5 V beobachtet, daran schließt sich ein Bereich mit näherungsweise linearem Spannungsabfall an. Ähnliche lokale Spannungsminima in den Entladekurven wurden auch bei anderen Konversionsmaterialien wie CuF_2 und FeF_2 beobachtet und wurden durch Energiebarrieren der Keimbildung beim Konversionsprozess erklärt [79,232,233]. Die Spannungshysterese (gemittelt über den gesamten Lade- beziehungsweise Entladevorgang) des CoF_2/C sowie des NiF_2/C Nanokomposits beträgt im zweiten Zyklus 1,36 beziehungsweise 1,32 V bei C/20, ist also vergleichbar. Die Hysterese des MnF_2/C Nanokomposits wurde

aufgrund der unvollständigen Reaktion nicht berechnet. In den darauf folgenden Zyklen ändert sich die Form der Lade- und Entladekurven bei allen Materialien nur noch geringfügig (hier nicht gezeigt).

Beim Ablauf einer Konversionsreaktion wird, aufgrund des konstanten chemischen Potentials von Li, in erster Näherung ein Spannungsplateau bei der nach Gl. (3) berechneten EMK erwartet [68]. Es zeigen sich in den MF_2/C Nanokompositen jedoch Abweichungen in der Lage der Spannungsprofile von der EMK. Auch zeigt der bei den Nanokompositen beobachtete Potentialverlauf ab dem zweiten Zyklus eine starke Neigung. Diesen Beobachtungen können sowohl thermodynamische als auch kinetische Einflüsse zugrunde liegen (vgl. Abschnitt 2.1.2.3). Eine abnehmende Partikelgröße kann durch steigenden Einfluss von Oberflächenenergien zu einer Änderung der freien Enthalpie der an der Reaktion beteiligten Phasen führen, was sich auf die EMK nach Gl. (3) auswirkt. Auf Grund unterschiedlicher Energieniveaus unterschiedlich großer Nanopartikel entsteht eine entsprechende Verteilung der EMKs, womit ein geneigter Spannungsverlauf erklärt werden kann [234]. Abschätzungen zeigen, dass ein solcher Effekt bei Partikeln mit Abmessungen von wenigen Nanometern Spannungsabweichungen von bis zu wenigen 100 mV verursacht [68,235]. Damit können die Spannungsabweichungen sowie die Steigung der Potentialkurven allerdings nicht in dem beobachteten Umfang erklärt werden. Ein eingangs beschriebenes Erklärungsmodell für die Abweichung der Lage der Lade- und Entladespannung, beziehungsweise der sich dadurch ergebenden Spannungshysterese, ist die Ausbildung von unterschiedlichen Phasen (mit abweichenden Bildungsenthalpien) beim Laden und Entladen. Dies ist jedoch bisher nur theoretisch und nicht experimentell gezeigt worden [78,236]. Einige empirische Studien deuten darauf hin, dass sowohl Abweichungen der EMK als auch die Steigung des Potentialverlaufs auf eine gehemmte Kinetik und die dadurch bedingten Überspannungen zurückgeführt werden können [67].

Um zu untersuchen in welchem Ausmaß die Lage und Form der Lade-/Entladekurven durch kinetische Barrieren beeinflusst sind, wurde das CoF_2/C Nanokomposit bei unterschiedlichen C-Raten zyklisiert. In Abbildung 46 werden die Potentialkurven des ersten und zweiten Zyklus bei C-Raten zwischen C/5 und C/100 miteinander verglichen, zusätzlich wurde noch ein Entladevorgang bei C/1160 bis 1,2 V durchgeführt. Bis auf das Plateau bei 4,3 V, welches bei C/5 nicht beobachtet wird, weisen Potentialkurven, unabhängig von der Rate, eine sehr ähnliche Form auf. Die bei C/1160 entladene Batterie zeigt eine Welligkeit im Spannungsprofil, welche dadurch bedingt ist, dass diese nicht temperiert wurde. (Die Schwankungen in der Spannung korrelieren mit kleinen Schwankungen der Raumtemperatur

zwischen Tag und Nacht). Die Spannungslage beim Laden nimmt mit zunehmender C-Rate zu, während sie sich beim Entladen zu niedrigeren Werten verschiebt. Darüber hinaus vermindert sich die Kapazität mit Zunahme der C-Rate. Daraus kann geschlossen werden, dass die elektrochemische Reaktion stark kinetisch gehemmt ist, was zur Ausbildung von größeren Überspannungen und unvollständiger Reaktion des Materials bei ansteigenden C-Raten führt. Auffallend ist, dass die Lage des lokalen Spannungsminimums bei 2,2 V im zweiten Entladevorgang unabhängig von der C-Rate ist, was für eine thermodynamisch bedingte Ursache für diesen Prozess spricht.

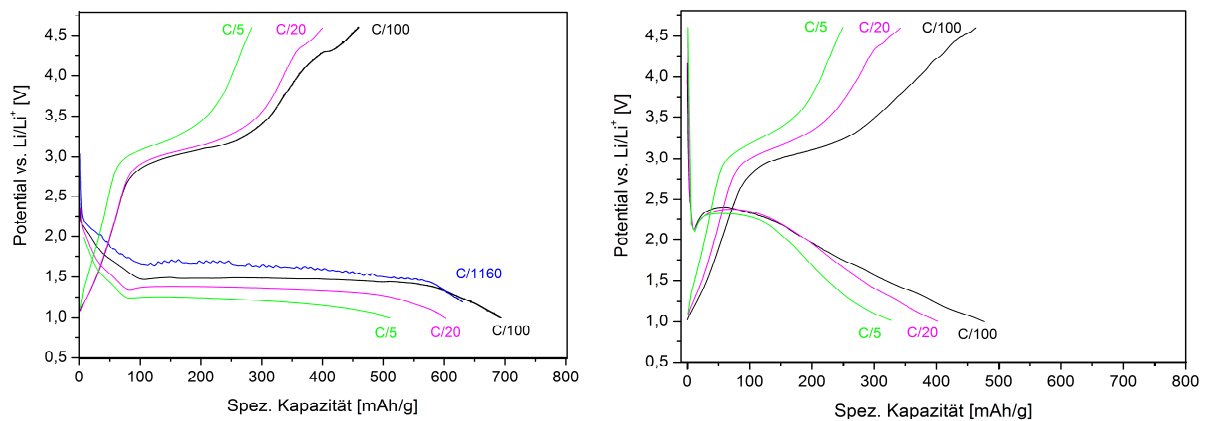


Abbildung 46: Potentialkurven des CoF_2/C Nanokomposits in Abhängigkeit von der C-Rate. Erster Zyklus (links) und zweiter Zyklus (rechts).

Da sich aufgrund der geneigten Form der Lade-/Entladekurven in den galvanostatischen Batterietests nur schwierig Aussagen über die Lage der Reaktionspotentiale treffen ließen, wurde ein Cyclovoltammogramm des CoF_2/C Nanokomposits bei einer Vorschubgeschwindigkeit von $50 \mu\text{V/s}$ gemessen. Dieses ist in Abbildung 47 gezeigt:

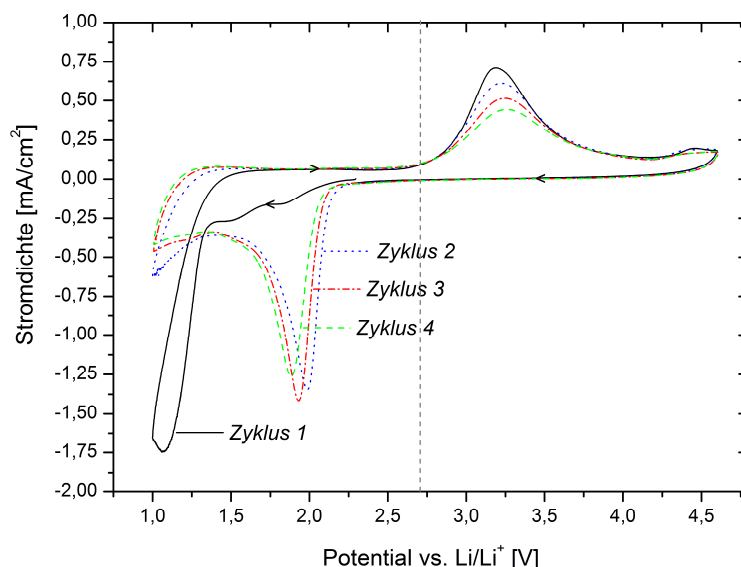


Abbildung 47: Cyclovoltammogramm des CoF_2/C Nanokomposits bei einer Vorschubgeschwindigkeit von $50 \mu\text{V/s}$. Die gestrichelte Linie kennzeichnet die nach Gl. (3) berechnete EMK der Konversionsreaktion von CoF_2 mit Lithium.

Im ersten Zyklus werden Reduktionsreaktionen bei 1,8 und 1,5 V sowie bei 1,1 V beobachtet, wobei bei letzterer der Hauptteil des Ladungsflusses beobachtet wird. Die Reaktion bei 1,1 V kann, aufgrund der im Batterietest bei diesem Potential beobachteten Kapazität und der XRD-Analyse (s. S. 92), der Konversionsreaktion zugeordnet werden. Die zwei kathodischen Prozesse bei 1,5 und 1,8 V sind nicht reversibel was darauf hindeutet, dass diese auf Nebenreaktionen mit dem Elektrolyten oder Verunreinigungen zurückzuführen sind. Nach dem ersten Entladen werden nur noch eine Oxidationsreaktion bei 3,3 V und eine Reduktionsreaktion bei 2 V beobachtet, deren Lage sich auch in den folgenden Zyklen nur geringfügig ändert. Darüber hinaus werden keine Redoxprozesse beobachtet, welche auf Ausbildung von intermediären Phasen bei der Konversionsreaktion hindeuten würden.

Der Reaktionsmechanismus des CoF_2/C Nanokomposits mit Lithium wurde durch XRD untersucht. Dazu wurde es galvanostatisch mit einer Rate von C/100 auf 1 V entladen und anschließend auf 4,6 V geladen. Im geladenen sowie entladenen Zustand wurde das Elektrodenmaterial aus den Batterien entnommen, mit DMC gewaschen und mittels XRD (Mo-Strahlung) charakterisiert. Abbildung 43 zeigt die Diffraktogramme des unzyklierten Elektrodenmaterials, des Materials nach Entladen sowie des Elektrodenmaterials nach einem Zyklus. Nach dem Entladen werden Reflexe von hexagonalem (*hdp*)-Co (PDF 00-005-0727) und LiF (PDF 00-004-0857) beobachtet. Dabei sind keine Reflexe von CoF_2 nachweisbar, was den vollständigen Ablauf der Konversionsreaktion bestätigt. Sowohl Co als auch LiF Reflexe sind stark verbreitert, was durch die Nanokristallinität der bei der Konversionsreaktion gebildeten Phasen erklärt werden kann [237]. Aufgrund der ähnlichen Lagen sowie der starken

Verbreiterung der Reflexe lassen sich keine Aussagen treffen, ob auch Co mit kubisch flächenzentrierter (fcc) Kristallstruktur gebildet wurde.

Im Diffraktogramm des auf 4,6 V geladenen Elektrodenmaterials treten Reflexe von CoF_2 auf, was den Ablauf der Konversionsreaktion bei Li-Extraktion bestätigt. Daneben werden Reflexe von Co und LiF mit verminderter Intensität beobachtet. Dies zeigt, dass die Konversionsreaktion beim Laden nicht vollständig abgelaufen ist, was den Kapazitätsverlust im ersten Zyklus erklärt. Eine Ursache für die unvollständige Rückreaktion kann ein durch die Strukturumwandlung bei der Konversionsreaktion bedingter Verlust des elektrischen Kontakts von Volumenelementen des Aktivmaterials sein. Es zeigen sich auch Reflexe von WC im geladenen Zustand. Da diese nicht in den anderen Röntgendiffraktogrammen detektiert wurden, stammen sie vermutlich von einer lokalen Verunreinigung der Probe mit dem Bruchstück eines Mahlkörpers.

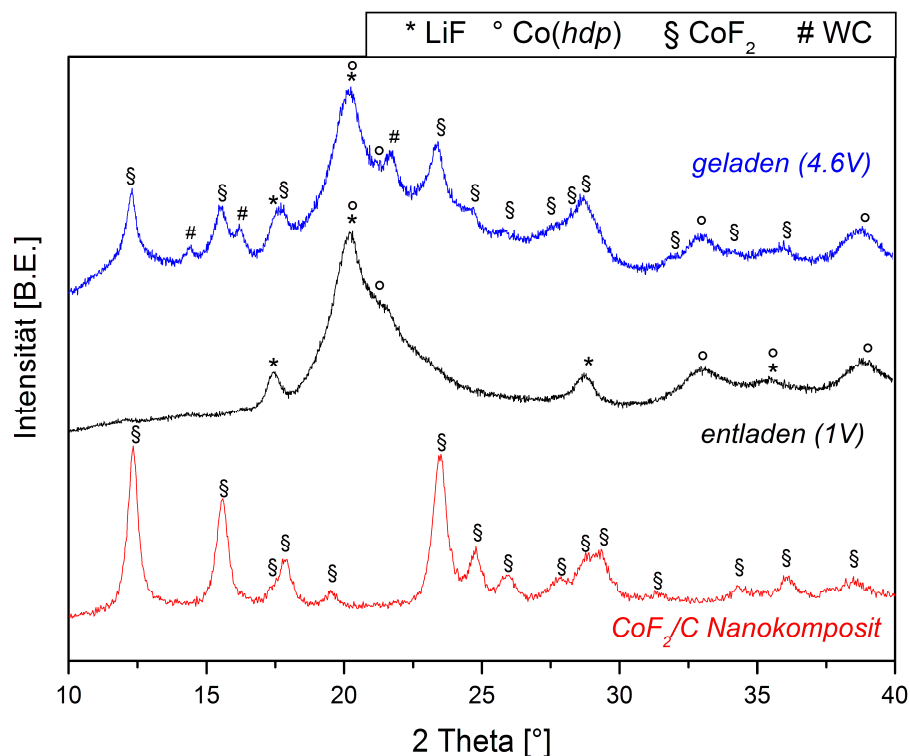


Abbildung 48: Röntgendiffraktogramm (Mo-Strahlung) des CoF_2/C Nanokomposits (unten), des bei einer Rate von C/100 auf 1 V entladenen Elektrodenmaterials, sowie des Elektrodenmaterials nach einem Lade-/Entladezyklus zwischen 1 und 4,6 V.

Als nächstes wurde die Zyklenstabilität der MF_2/C Nanokomposite in galvanostatischen Batterietests bei einer Rate von C/100 und C/20 ermittelt. Die Kapazität in Abhängigkeit von der Zyklenzahl ist in Abbildung 49 dargestellt:

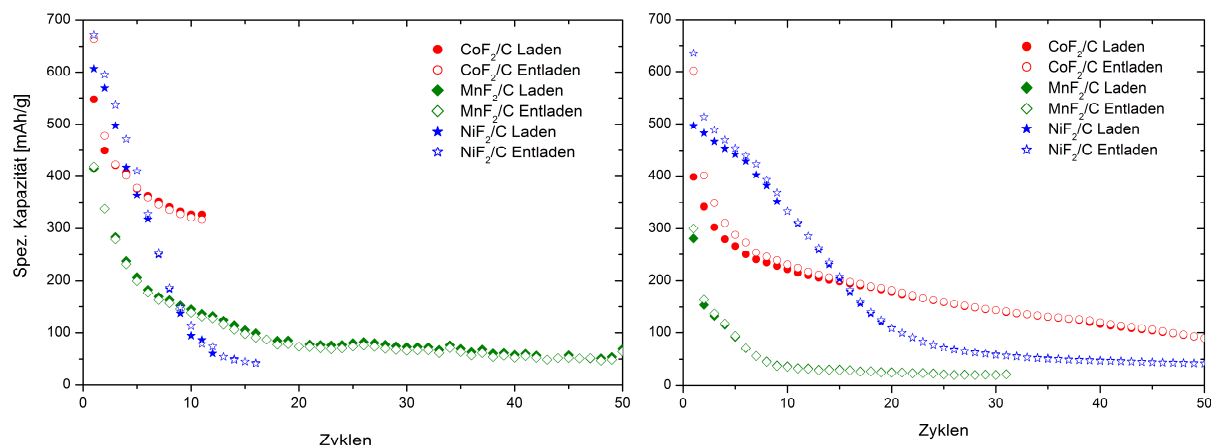


Abbildung 49: Kapazität in Abhängigkeit von der Zyklenzahl von CoF_2/C , NiF_2/C und MnF_2/C Nanokompositen bei einer Rate von C/100 (links) und C/20 (rechts).

Die Kapazität des MnF_2/C und des CoF_2/C Nanokomposit vermindert sich schneller bei C/20 als bei C/100. Die Kapazität des NiF_2/C Nanokomposits sinkt dagegen bei der niedrigeren C-Rate schneller ab. Der schnelle Kapazitätsverlust des MnF_2 kann unter anderem durch die Entladeschlussspannung von 1 V und die offensichtlich daraus resultierende unvollständige Konversionsreaktion erklärt werden.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden die Ursachen für den Kapazitätsverlust des CoF_2/C Nanokomposits eingehender untersucht. Um zu prüfen ob Zersetzungsreaktionen des Elektrolyten die Zyklenstabilität des CoF_2/C Nanokomposits reduzieren, wurde die Abhängigkeit der Kapazität und Zyklenstabilität des Nanokomposits von der Lade- und Entladeschlussspannung untersucht. Dazu wurde es in unterschiedlichen Spannungsbereichen bei einer Rate von C/20 zyklisiert. Da Zersetzungsreaktionen in der Regel bei hohen beziehungsweise niedrigen Potentialen gegenüber Li/Li^+ auftreten, wird bei deren Auftreten eine Abhängigkeit der Zyklenstabilität vom Spannungsfenster bei der Zyklierung erwartet [30].

Tabelle 12 zeigt den Einfluss der Lade- beziehungsweise Entladeschlussspannung auf die Kapazität des CoF_2/C Nanokomposits. Während eine Anhebung der Ladeschlussspannung von 1 auf 1,2 V eine Reduktion von 618 auf 528 mAh/g zur Folge hat, verringert sich bei einer Schlussspannung von 1,4 V die Kapazität auf 75 mAh/g. Dies zeigt, dass bei Erreichen dieser Spannung die Konversionsreaktion nicht oder nur teilweise abgelaufen ist. In einem weiteren

Versuch wurde nach Entladen auf 1 V die Ladeschlussspannung des ersten Ladevorgangs variiert. Während zwischen 4,4 V und 4,6 V Ladeschlussspannung nahezu kein Unterschied in der gemessenen Kapazität besteht, erhöht sich die Kapazität bei einer Anhebung auf 4,8 V von 398 auf 439 mAh/g. Dies kann auf zusätzliche elektrochemische Prozesse zwischen 4,6 und 4,8 V hindeuten, jedoch auch durch eine unvollständige Reaktion bei Erreichen der Schlussspannung von 4,6 V bedingt sein. Ein Batterietest des CoF_2/C Nanokomposits in einem Spannungsbereich von 4,2 bis 5,4 V (vgl. Abschnitt 5.2.3) ergab praktisch keine reversible Kapazität, sodass zusätzliche elektrochemische Prozesse in diesem Spannungsbereich, zumindest im ersten Zyklus, ausgeschlossen werden können.

Tabelle 12: Lade- und Entladekapazität von CoF_2/C Nanokompositen in Abhängigkeit von der Ladebeziehungsweise Entladeschlussspannung (C-Rate: C/20, Mittelwert aus zwei Zellen).

Erstes Entladen		Laden (nach Entladen bis 1 V)	
Entladeschlussspannung	Kapazität	Ladeschlussspannung	Kapazität
1.0 V	618 mAh/g	4.8 V	439 mAh/g
1.2 V	528 mAh/g	4.6 V	398 mAh/g
1.4 V	75 mAh/g	4.4 V	397 mAh/g

Zur Beurteilung der Zyklenstabilität wurde die Kapazität der in unterschiedlichen Spannungsbereichen zyklerten CoF_2/C Nanokompositen im 60. Zyklus analysiert. Die Ergebnisse sind in Tabelle 13 wiedergegeben.

Tabelle 13: Entladekapazität im 60. Zyklus von CoF_2/C Nanokompositen, welche in unterschiedlichen Spannungsbereichen bei einer Rate von C/20 zyklert wurden (Mittelwert aus zwei Zellen).

Spannungsbereich	Entladekapazität - 60. Zyklus
1,0 – 4,6 V	66 mAh/g
1,0 – 4,8 V	69 mAh/g
1,2 – 4,6 V	83 mAh/g
1,2 – 4,4 V	72 mAh/g
1,4 – 4,4 V	76 mAh/g

In allen Fällen wird bis zum 60. Zyklus eine Reduktion der Kapazität auf Werte zwischen 69 und 83 mAh/g beobachtet, was 12 bis 15 % der theoretischen Kapazität von CoF_2 entspricht. Daraus kann geschlossen werden, dass die zwischen 4,4 und 4,8 V beziehungsweise zwischen 1,2

und 1,0 V ablaufenden elektrochemischen Prozesse nicht verantwortlich für den Hauptteil des Kapazitätsverlusts sind.

Die oben angegebenen Kapazitäten der MF_2/C Nanokomposite wurden an Pulverelektroden gemessen. Ein vergleichender Test bei einer C-Rate von C/20 im Spannungsbereich 1-4,6 V von foliengegossenen Elektroden bei denen 5 % PVDF Binder sowie 10 % Leitruß zugesetzt wurde, ergab eine vergleichbare Zyklenstabilität (siehe Anhang S. 182). Der Kapazitätsverlust während der Zyklierung kann also nicht auf eine fehlende Stabilisierung der Elektrodenpartikel durch Nichtverwendung eines Binders bei den Pulverelektroden zurückgeführt werden.

Um zu überprüfen ob eine teilweise Auflösung von Elektrodenmaterial während der Zyklierung stattfindet, wurden die Li-Anoden von Batterien mit CoF_2/C bzw. NiF_2/C Kathoden nach 50 Zyklen bei einer Rate von C/20 im Spannungsbereich 1-4,6 V mittels EDX untersucht. Um eine Kontamination der Anoden mit Glasfasern des Separators zu vermeiden, wurde zusätzlich zu dem Glasfaser-Separator ein Celgard® Polypropylen Separator verwendet. In Abbildung 81 wird das EDX Spektrum der gegenüber CoF_2/C Elektrode zyklerten Li-Anode mit dem von unbehandelter Li-Folie verglichen. Das Sauerstoff-Signal wird bei beiden Proben beobachtet und kann auf eine teilweise Oxidation durch Luft-Sauerstoff beim Transfer in das REM zurückgeführt werden. Bei der gegenüber CoF_2/C zyklerten Li-Anode werden neben den Reflexen von Cr, Fe und Ni, welche von dem Edelstahl-Stromableiter stammen, Signale von Co, P, F und C detektiert. P, F, O und C sind typische Bestandteile von SEI Schichten, die bei Li-Anoden, welche in Elektrolyten auf Basis von LiPF_6 und Alkylcarbonaten zyklert wurden, beobachtet wurden [238–240]. Die Detektion von Co auf der Anode zeigt, dass eine Auflösung von cobalthaltigen Reaktionsprodukten während der Zyklierung auftritt [241]. Dies stellt neben der unvollständigen Rückreaktion eine weitere mögliche Ursache für den Rückgang der Kapazität der CoF_2/C Elektroden während der Zyklierung dar. Bei Li-Anoden, die gegenüber NiF_2/C Kathoden zyklert wurden, wurde dagegen keine Abscheidung von Ni auf der Anode beobachtet (s. Anhang, S. 183). Daraus kann geschlossen werden, dass bei diesem Material keine Auflösung von NiF_2 im Elektrolyten während der Zyklierung auftritt.

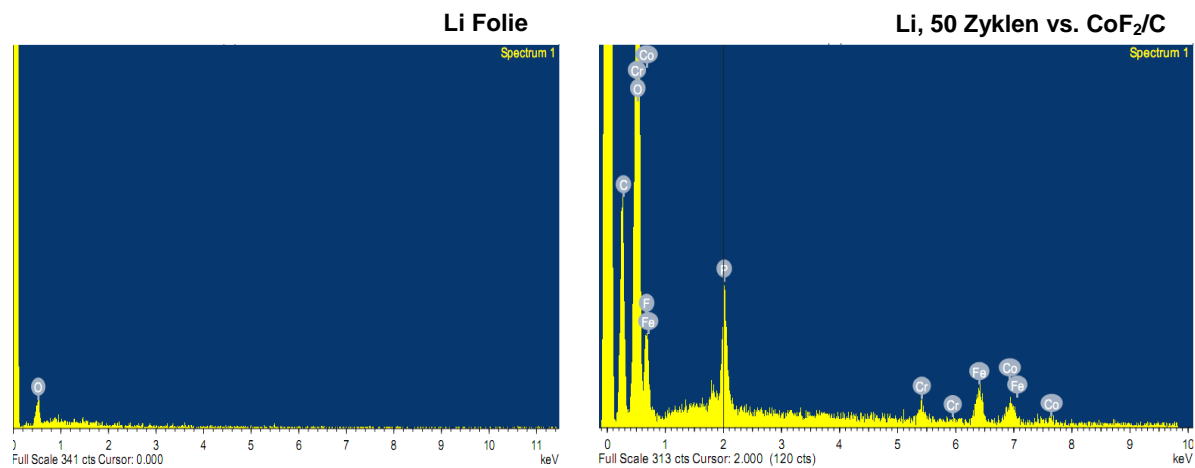


Abbildung 50: EDX Spektren von Li-Folie (links) und einer Li-Anode (rechts). Letztere wurde 50 Zyklen gegen eine CoF₂/C-Nanokomposit Kathode zwischen 1-4,6 V bei C/20 zyklisiert. (Die Signale von Fe, Ni und Cr stammen von den Edelstahl Stromableitern).

5.2.2 CoF₂/C Nanokomposit - Synthese durch reaktive Interkalation

Die Synthese von MF_x/C Nanokompositen durch Kugelmahlen ermöglichte zwar, die theoretische Kapazität der Materialien zu erreichen, allerdings war die Zyklenstabilität nicht zufriedenstellend. Eine mögliche Ursache für die Degradation der Kapazität während der Zyklierung ist der Verlust der elektrischen Kontaktierung der Partikel des Aktivmaterials mit dem Leitzusatz (Graphit) sowie die Auflösung des Elektrodenmaterials im Elektrolyten, wie im vorigen Abschnitt gezeigt. Eine modifizierte Struktur der Graphitmatrix könnte daher eine Verbesserung der Zyklenstabilität bewirken. In diesem Kapitel wird die Synthese eines CoF₂/C-RI Nanokomposits mittels reaktiver Interkalation (RI) gezeigt, wodurch CoF₂ Nanopartikel in einer graphitischen Kohlenstoffmatrix erhalten werden, welche sich stark von der durch Kugelmahlen erhaltenen Morphologie unterscheidet.

Für die Synthese des CoF₂/C-RI Nanokomposits wurde Graphitfluorid (CF_{1,1}, Alfa Aesar) und Dicobaltoctacarbonyl (Co₂(CO)₈, Sigma Aldrich) in einem molaren Verhältnis von 1:2 (Co zu F) in einem Mörser vermischt. 830 mg dieser Mischung wurden in einen Edelstahlreaktor aus Swagelok® Bauteilen (Volumen 3,8 cm³) für 5 h auf eine Temperatur von 300 °C erhitzt. Nach dem Abkühlen wurde der Reaktor aus dem Ofen entnommen und der Druck, welcher sich durch Bildung gasförmiger Reaktionsprodukte aufbaute, abgelassen.

Die Struktur und Zusammensetzung des CoF₂/C-RI Nanokomposits wurde zunächst mittels XRD untersucht. In Abbildung 53 werden die Röntgendiffraktogramme der Ausgangsstoffe sowie des CoF₂/C-RI Nanokomposits miteinander verglichen. Im XRD des Nanokomposits werden stark verbreiterte Reflexe von CoF₂ (PDF 00-033-0417) sowie Reflexe von *hdp*-Co (PDF 00-005-0727) und Cobaltoxid (Co₃O₄) PDF (00-042-1467), letztere jeweils von schwacher Intensität, beobachtet. Es treten keine Reflexe von CF_{1,1} und Co₂(CO)₈ auf, was zeigt, dass sich diese Phasen vollständig zersetzt haben und nach Gl. (19) CoF₂ und C gebildet wurde. Die Bildung von Co und Co₃O₄ lässt sich durch eine thermische Zersetzung von Co₂(CO)₈, welches wahrscheinlich nicht in reaktivem Kontakt zu CF_{1,1} stand oder durch ein sich einstellendes Reaktionsgleichgewicht, erklären.

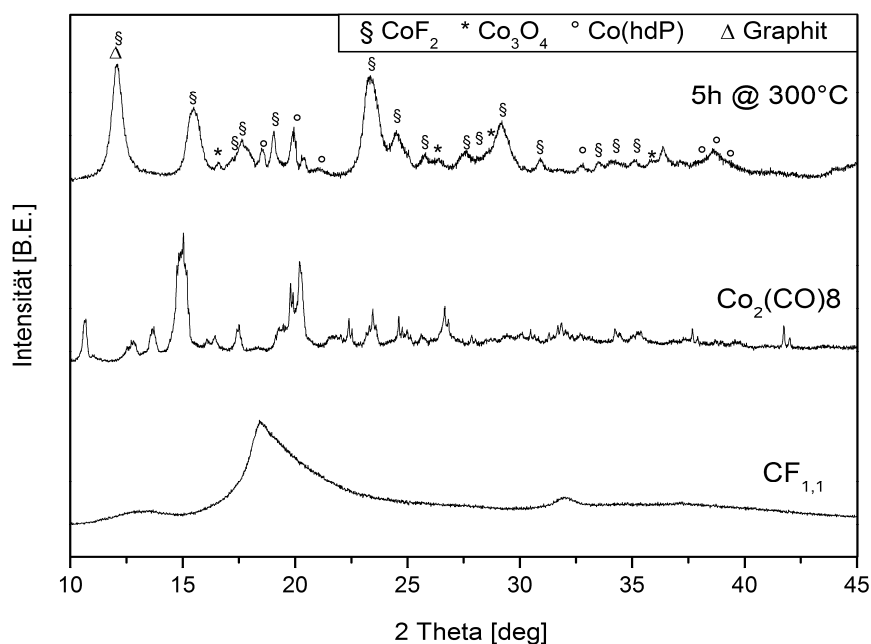


Abbildung 51: Röntgendiffraktogramm (Mo-Strahlung) des $\text{CoF}_2/\text{C-Ri}$ Nanokomposits sowie der Ausgangsstoffe $\text{CF}_{1,1}$ und $\text{Co}_2(\text{CO})_8$.

Die Ergebnisse von Elementaranalyse sowie N_2 -Physisorptionsmessungen des $\text{CoF}_2/\text{C-Ri}$ Nanokomposits sind in Tabelle 14 zusammengefasst. Das $\text{CoF}_2/\text{C-Ri}$ Nanokomposit weist eine BET-Oberfläche von $122 \text{ m}^2/\text{g}$ und ein Porenvolumen von $0,06 \text{ cm}^3/\text{g}$ auf. Der Kohlenstoffgehalt des $\text{CoF}_2/\text{C-Ri}$ Nanokomposits beträgt 17,1%, was nahe dem theoretischen Wert von 18,2 m.-% für die Bildung von CoF_2 und C nach Gl. (19) liegt.

Tabelle 14: BET-Oberfläche, Porenvolumen, Kohlenstoffgehalt des $\text{CoF}_2/\text{C-Ri}$ Nanokomposits sowie mittlere CoF_2 Partikelgröße aus der REM-Analyse.

Probenbez.	BET-Oberfläche	Porenvolumen	Kohlenstoffanteil	CoF_2 Partikelgröße
$\text{CoF}_2/\text{C-Ri}$	$122 \text{ m}^2/\text{g}$	$0,06 \text{ cm}^3/\text{g}$	17,1%	35 nm

Die Morphologie und Zusammensetzung des $\text{CoF}_2/\text{C-Ri}$ Nanokomposits wurde mittels REM und EDX charakterisiert. Auf den REM-Aufnahmen in Abbildung 52 sind Agglomerate von bis zu mehreren Mikrometern Abmessung zu erkennen. In diesen lässt sich stellenweise eine graphitische Schichtstruktur erkennen. Verglichen mit der Schichtstruktur von $\text{CF}_{1,1}$ vor der Reaktion (siehe Anhang S.183), ist die Struktur in dem Nanokomposit teilweise exfoliiert. Auf den Aufnahmen b) und c) ist zu erkennen, dass sich auf und zwischen den Schichten Partikel mit Abmessungen von wenigen Nanometern gebildet haben. Die EDX-Analyse zeigt, dass diese Bereiche Co, F und C enthalten. Daraus lässt sich schließen, dass in diesen Partikeln die im XRD beobachtete CoF_2 Phase vorliegt. Die mittlere Partikelgröße der CoF_2 -Partikel auf den REM-Aufnahmen beträgt 35 nm. Auf der Aufnahme c) sind außerdem oktaedrische Kristalle mit

Abmessungen von 1-2 μm zu erkennen. Eine EDX-Analyse dieser Bereiche (s. Anhang, Abbildung 104) zeigt, dass es sich um Cobalt-Kristalle handelt, was mit den Beobachtungen in der XRD-Analyse übereinstimmt.

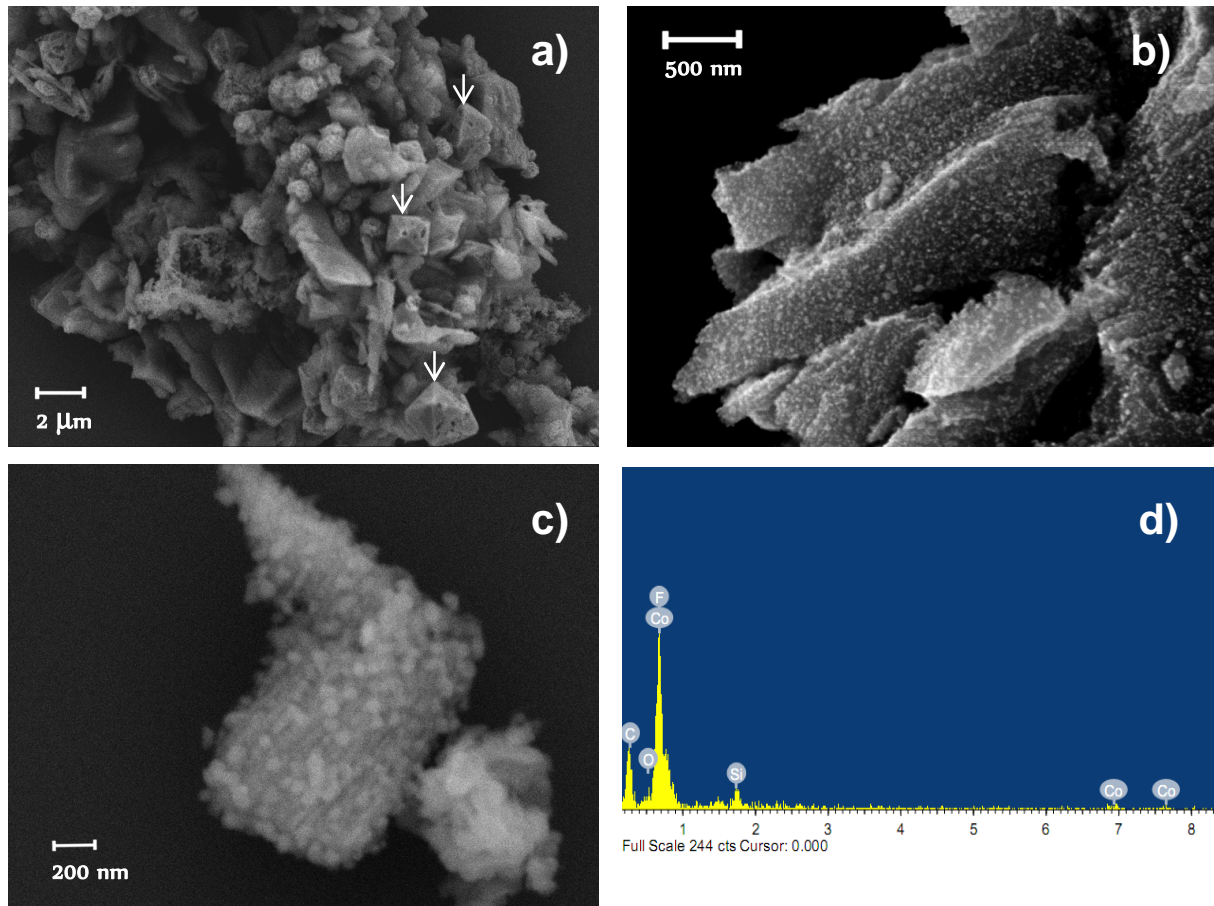


Abbildung 52 a-c): REM-Aufnahmen sowie d) EDX-Analyse des CoF₂/C-RI Nanokomposits. a) zeigt ein Agglomerat von Co-Partikeln (Pfeile) und CoF₂/C Nanostrukturen, welche in b) und c) vergrößert dargestellt sind.

Zur elektrochemischen Charakterisierung wurden Elektroden aus dem Material mit 10 % PVDF foliengegossen (siehe Abschnitt 4.7 für experimentelle Details) und ein galvanostatischer Batterietest bei C/20 im Spannungsbereich von 1-4,6 V durchgeführt. Abbildung 53 zeigt die auf den Co und F Gehalt bezogene Kapazität in Abhängigkeit von der Zyklenzahl. Beim ersten Entladen wird ein Spannungsplateau bei etwa 1,5 V beobachtet, die Kapazität beträgt im Mittel 532 mAh/g. Im ersten Ladevorgang wird bei 3 V der Beginn eines Spannungsplateaus beobachtet, welches bei 3,5 V eine schwach ausgeprägte Steigungsänderung aufweist. Dabei wird eine spezifische Kapazität von 537 mAh/g gemessen. In den darauffolgenden Zyklen werden Steigungsänderungen im Potentialverlauf bei 2 und bei 2,6 V beim Entladen beziehungsweise Laden beobachtet. Insgesamt sind die Potentiallagen beim CoF₂/C-RI Nanokomposit ähnlich denen des durch Kugelmahlen hergestellten Nanokomposits. Allerdings ist die Kurvenform teilweise abweichend und es wird eine höhere Spannungshysterese von $1,9 \pm 0,08$ V gemessen.

Dafür können neben kinetischen Ursachen durch abweichende Morphologie auch die im Falle des $\text{CoF}_2/\text{C-RI}$ beobachteten Co und Co_3O_4 Anteile verantwortlich sein. Letztere könnten, beispielsweise durch eine Bildung von Cobaltoxidfluorid, auch eine Ursache des Spannungsplateaus bei 3,5 V darstellen, welches beim $\text{CoF}_2/\text{C-RI}$ Nanokomposit beim ersten Laden beobachtet wird.

Das Zyklenverhalten des $\text{CoF}_2/\text{C-RI}$ Nanokomposits ist in Abbildung 53 dargestellt. Die spezifische Kapazität beträgt im 60. Zyklus 141 mAh/g und ist damit mehr als doppelt so hoch wie die Kapazität des durch kugelmahlen synthetisierten CoF_2/C Nanokomposits (vgl. Tabelle 13). Da die Nanokomposite in ihrer chemischen Zusammensetzung sehr ähnlich sind, kann die verbesserte Zyklenstabilität durch die unterschiedliche Morphologie der Materialien bedingt sein. So werden in dem $\text{CoF}_2/\text{C-RI}$ Nanokomposit graphitische Schichten von bis zu mehreren Mikrometern Abmessung beobachtet, während die Struktur des Graphits in den durch Kugelmahlen hergestellten Nanokompositen fast vollständig zerstört ist. Dies kann zu einer Stabilisierung von durchgängigen Leitungspfaden für Elektronen und einer stabileren Kontaktierung des Aktivmaterials und damit einer besseren Zyklenstabilität der Kapazität des $\text{CoF}_2/\text{C-RI}$ Nanokomposits beitragen.

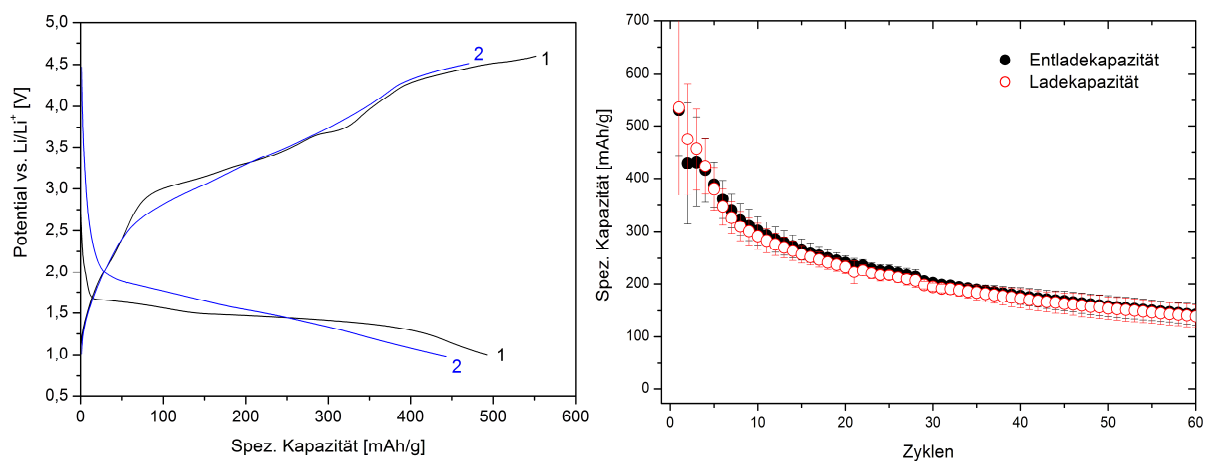


Abbildung 53: Potentialkurven (links) sowie Kapazität in Abhängigkeit von der Zyklenzahl (rechts) des $\text{CoF}_2\text{-RI}$ Nanokomposits bei einem galvanostatischen Batterietest mit einer Rate von $\text{C}/20$.

5.2.3 CoF_3/C und $\text{CoF}_2/\text{LiF}/\text{C}$ Nanokomposit

Während bei der Konversionsreaktion von CoF_2 mit Lithium eine Reduktion von Co^{2+} zu Co^0 stattfindet, war bislang unbekannt, ob ein Redoxprozess zwischen Co^{2+} und Co^{3+} in Fluoriden elektrochemisch reversibel auftreten kann. Um dies zu überprüfen, wurde die Synthese eines CoF_3/C sowie eines $\text{CoF}_2/\text{LiF}/\text{C}$ Nanokomposits untersucht.

CoF_3 (Alfa Aesar, 99 %) wurde unter den gleichen Bedingungen wie die MF_2 Nanokomposite mit 30 m.-% Graphit kugelmahlen, um zu überprüfen, ob sich auf diese Weise ein CoF_3/C Nanokomposit herstellen lässt. In Abbildung 54 werden die Röntgendiffraktogramme der Mischung aus CoF_3 mit Graphit vor und nach dem Kugelmahlen miteinander verglichen. In der CoF_3 -Graphit Mischung werden nicht nur die Reflexe von CoF_3 (PDF 01-072-1179) sondern auch von CoF_2 Verunreinigungen detektiert. Reines CoF_3 ohne CoF_2 Anteile war auch von anderen Lieferanten nicht erhältlich, daher wurden die Experimente mit dem gezeigten Material durchgeführt.

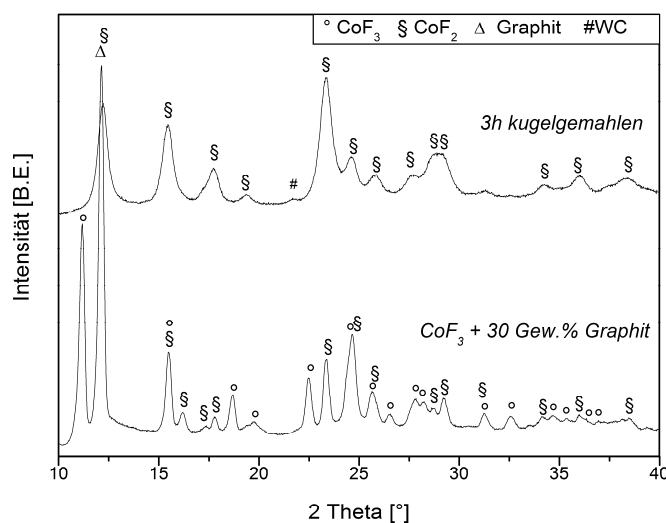


Abbildung 54: Röntgendiffraktogramm (Mo-Strahlung) der CoF_3 - Graphit Mischung (unten) und des durch Kugelmahlen erhaltenen Produkts (oben).

Nach dem Kugelmahlen werden keine Reflexe von CoF_3 detektiert, stattdessen werden nur noch Reflexe von CoF_2 (PDF 00-033-0417) beobachtet. Dies lässt sich durch die Reaktion von CoF_3 mit Graphit zu CF nach folgender Reaktionsgleichung erklären [242,243]:



Mit einer freien Enthalpie von -55.6 kJ/mol kann diese Reaktion spontan ablaufen, was die Reduktion des CoF_3 beim Kugelmahlen erklären kann [242]. Die Abwesenheit von Reflexen der CF-Phase im Röntgendiffraktogramm kann durch dessen wahrscheinlich amorphe Struktur erklärt werden. Da die Synthese von CoF_3/C Nanokompositen durch Kugelmahlen nicht möglich war, wurde dieser Ansatz nicht weiter verfolgt.

LiF sowie CoF_2 lassen sich dagegen ohne chemische Veränderung kugelmahlen, wie in 5.2.1 gezeigt wurde. Daher wurde untersucht, ob sich ein $\text{CoF}_2/\text{LiF}/\text{C}$ Nanokomposit synthetisieren lässt und ob Li-Extraktion in einer Konversionsreaktion die Bildung von CoF_3 in elektrochemisch aktiver, nanoskaliger Morphologie nach folgender Gleichung ermöglicht:



Ein analoger Prozess wurde erst kürzlich an einem $\text{FeF}_2/\text{LiF}/\text{C}$ Nanokomposit gezeigt [244]. Die EMK der Reaktion von CoF_3 mit Li zu CoF_2 und LiF liegt bei 5,14 V und damit wesentlich höher als die einer Reaktion von FeF_3 mit Li (2,9 V) [242]. Daher führt die Reaktion von CoF_3 mit Li auch zu entsprechend höheren theoretischen Energiedichten. Mit der auf CoF_2 und LiF bezogenen Kapazität von 218 mAh/g ergibt sich eine Energiedichte von 1121 Wh/kg.

Das hohe elektrochemische Potential von CoF_3 gegenüber Li/Li^+ kann jedoch zu Zersetzungsreaktionen des Elektrolyten führen. Auch eine CF_x Bildung ist ab einer Spannung von 4,15 V gegenüber Li/Li^+ thermodynamisch möglich, auch wenn die Reaktion von CF_x mit Lithium als irreversibel gilt [245]. Um den Anteil solcher Prozesse an der elektrochemischen Aktivität des $\text{CoF}_2/\text{LiF}/\text{C}$ Nanokomposits abzuschätzen, wurden daher Referenzmaterialien (siehe nächster Abschnitt) getestet.

Das $\text{CoF}_2/\text{LiF}/\text{C}$ Nanokomposit wurde synthetisiert, indem eine Mischung aus CoF_2 und LiF im molaren Verhältnis von 1:1 mit 30 m.-% Graphit unter den gleichen Bedingungen wie das CoF_2/C Nanokomposit (vgl. S.84) kugelgemahlen wurde. Als Referenzmaterial dienten das in Abschnitt 5.2.1 beschriebene CoF_2/C Nanokomposit sowie ein LiF/C Nanokomposit, welches aus LiF und 30 m.-% Graphit ebenfalls unter den gleichen Bedingungen durch Kugelmahlen synthetisiert wurde.

Um zu überprüfen ob während des Kugelmahlens chemische Reaktionen stattgefunden haben, wurden die Materialien durch XRD charakterisiert. In Abbildung 55 werden die

Röntgendiffraktogramme des $\text{CoF}_2/\text{LiF}/\text{C}$, des LiF/C Nanokomposits und des CoF_2/C Nanokomposits miteinander verglichen. Es werden keine Reflexe von Phasen beobachtet, die nicht schon in den Ausgangsmischungen vorhanden waren.

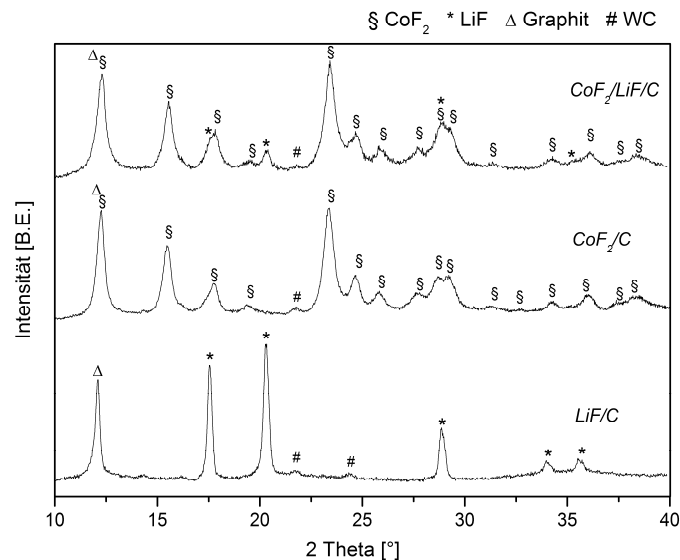


Abbildung 55: Röntgendiffraktogramme (Mo-Strahlung) des LiF/C , CoF_2/C sowie des $\text{CoF}_2/\text{LiF}/\text{C}$ Nanokomposits.

Die elektrochemische Aktivität der Nanokomposite wurde mittels Cyclovoltammetrie bei einer Vorschubgeschwindigkeit von $50 \mu\text{V}/\text{s}$ sowie durch galvanostatische Batterietests in einem Spannungsbereich von 4,2-5,4 V bei einer Stromdichte von $30 \text{ mA}/\text{g}$ untersucht. In Abbildung 56 werden die Cyclovoltammogramme sowie die Kapazität in Abhängigkeit von der Zyklenzahl der Materialien miteinander verglichen:

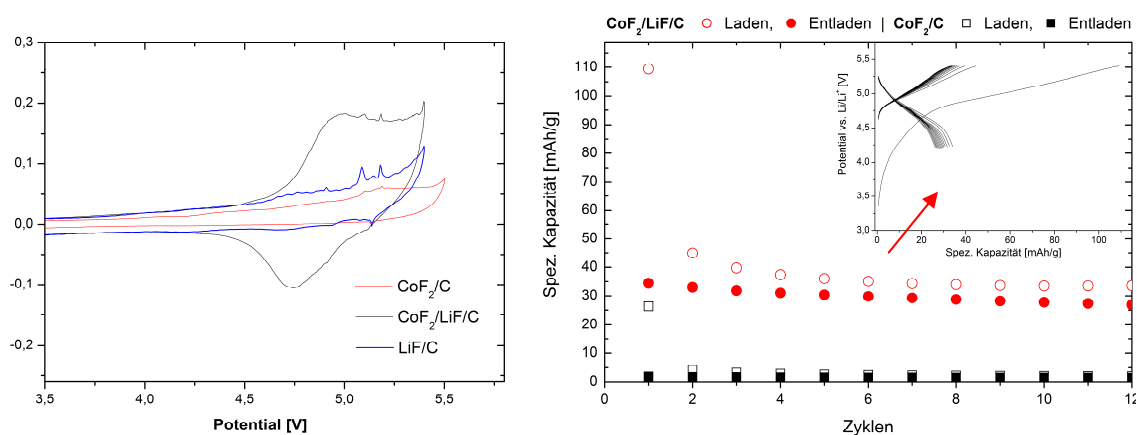


Abbildung 56: Cyclovoltammogramme des CoF_2/C , LiF/C sowie des $\text{CoF}_2/\text{LiF}/\text{C}$ Nanokomposits (links) sowie spezifische Kapazität des CoF_2/C und des $\text{CoF}_2/\text{LiF}/\text{C}$ Nanokomposits in Abhängigkeit von der Zyklenzahl bei einem galvanostatischen Batterietest im Spannungsbereich 4,2-5,4 V bei einem Strom von $30 \text{ mA}/\text{g}$ (rechts). Der Einsatz zeigt die Lade-/Entladekurven des $\text{CoF}_2/\text{LiF}/\text{C}$ Nanokomposits.

Bei dem CoF_2/C Nanokomposit wird der bei Zyklierung zwischen 1 und 4,6 V beobachtete Oxidationspeak bei 3,3 V (vgl. Abbildung 47) nicht beobachtet. Dies zeigt, dass bei Zyklierung zwischen 4,2 und 5,4 V wie erwartet keine Konversionsreaktion von CoF_2 zu Co und LiF auftritt. Das $\text{CoF}_2/\text{LiF}/\text{C}$ Nanokomposit zeigt eine deutlich höhere elektrochemische Aktivität als die Referenzmaterialien. Es wird ein Oxidationspeak bei 5 V und ein Reduktionspeak bei 4,74 V beobachtet, welcher bei den anderen Nanokompositen nicht auftritt. Da die Reaktion nur in dem Nanokomposit, welches sowohl CoF_2 als auch LiF enthält, auftritt, kann gefolgert werden, dass eine Reaktion zwischen diesen Phasen verantwortlich für die elektrochemische Aktivität ist.

In allen Materialien werden darüber hinaus zwei Oxidationspeaks niedriger Intensität bei 5,1 beziehungsweise 5,2 V sowie ein Reduktionspeak bei 5,14 V detektiert. Diese können durch die Interkalation des Leitsalz-Anions PF_6^- in Graphit bedingt sein, welche bei ähnlichen Potentialen beobachtet wurde [246,247].

Im galvanostatischen Batterietest im Spannungsbereich 4,2-5,4 V zeigt das CoF_2/C Nanokomposit, bis auf 26 mAh/g beim ersten Laden, nahezu keine Kapazität. Das $\text{CoF}_2/\text{LiF}/\text{C}$ Nanokomposit zeigt dagegen 110 mAh/g beim ersten Laden sowie Entladekapazitäten im Bereich von 30-40 mAh/g über 12 Zyklen (bezogen auf den CoF_2 Gehalt). Das Spannungsprofil hat beim ersten Laden eine langgezogene Form und ist ab dem ersten Entladevorgang von gleichbleibender Form (s. Einsatz in Abbildung 56). Auffallend ist die geringe Hysterese zwischen Lade- und Entladespannung von etwa 0,3 V. Dies spricht dafür, dass die Reaktion mit Lithium nach dem ersten Ladevorgang nicht in Form einer Konversionsreaktion abläuft, sondern durch eine Interkalation in die beim ersten Laden ausgebildete Struktur. Damit kann ein Reaktionsschema nach folgender Gleichung vorgeschlagen werden:



Ein analoger Reaktionsverlauf wurde auch bei $\text{FeF}_2/\text{LiF}/\text{C}$ Nanokompositen beobachtet [244]. Die Li-Interkalation in CoF_3 ist bisher noch nicht experimentell gezeigt worden, sie wurde jedoch in *ab-initio* Berechnungen modelliert. Dabei wurden Spannungen von 4,7 V für die Bildung von $\text{Li}_{0,5}\text{CoF}_3$ aus CoF_3 und 3,76 V für die Bildung von LiCoF_3 aus $\text{Li}_{0,5}\text{CoF}_3$ berechnet was mit den beobachteten Spannungen übereinstimmt [82]. Zur Bestätigung der bei der elektrochemischen Reaktion gebildeten Phasen bedarf es jedoch weiterer Untersuchungen. Auch die Ursache für den Kapazitätsverlust nach dem ersten Laden ist bisher noch ungeklärt. Die

Irreversibilität der gemessenen Kapazität deutet auf eine Oxidation von Elektrolytbestandteilen hin. Um ein stabiles Zyklenverhalten zu ermöglichen ist daher ein Elektrolyt mit ausreichender elektrochemischer Stabilität erforderlich, welcher aber gegenwärtig noch nicht verfügbar ist.

5.2.4 M/LiF/C Nanokomposite

In diesem Abschnitt wird die Synthese von Co/LiF/C, Ni/LiF/C sowie Mn/LiF/C Nanokompositen durch Pyrolyse von Metallocen/LiF-Mischungen beschrieben und deren Anwendung als Kathodenmaterialien untersucht. Dabei wurde nanoskaliges LiF verwendet, dessen Synthese durch Kugelmahlen in 5.1 beschrieben ist. Das Metallocen dient als Ausgangsstoff sowohl für Metallnanopartikel als auch einer Matrix aus Kohlenstoff-Nanostrukturen. Dadurch kann das Aktivmaterial (Metall und LiF) in elektrochemisch aktiver, nanoskaliger Morphologie in eine leitfähige Matrix eingebettet werden.

5.2.4.1 Co/LiF/C Nanokomposite

Durch Pyrolyse von Cobaltocen-LiF Mischungen wurden Co/LiF/C Nanokomposite synthetisiert. Dabei wurden die Einflüsse von Pyrolysetemperatur, Pyrolysezeit, Prozessparameter der LiF-Vermahlung sowie der Homogenisierung der Cobaltocen/LiF-Mischung auf die Morphologie und elektrochemischen Eigenschaften der Nanokomposite untersucht.

5.2.4.1.1 Variation der Pyrolysetemperatur

Zur Variation der Pyrolysetemperatur wurde Cobaltocen (Alfa Aesar) mit LiF, welches 20 h in Pentan vermahlen wurde (LiF-1,6-20h, vgl. S.76), in einem molaren Verhältnis Co zu LiF von 1:3 in einem Mörser vermischt und bei Temperaturen von 500 bis 900 °C (Heizrate 5 K/min) für 2 h pyrolysiert. Die Proben werden im Folgenden als Co/LiF/C-*T* bezeichnet, wobei *T* die Pyrolysetemperatur angibt.

Bei allen Proben führte die Zersetzung des Cobaltocens zu einer Farbänderung des Materials von grau in schwarz sowie zum Aufbau eines Überdrucks im Reaktor durch gasförmige Reaktionsprodukte. Der Kohlenstoffgehalt der Cobaltocen/LiF-Mischung sowie der Co/LiF/C Nanokomposite wurde mittels Elementaranalyse bestimmt und ist in Tabelle 15 wiedergegeben. Der Kohlenstoffanteil der Cobaltocen/LiF-Mischung vor der Pyrolyse beträgt 42 m.-%. Der Kohlenstoffgehalt von Co/LiF/C-500 liegt bei 36,7 m.-%, bei den bei höheren Temperaturen synthetisierten Nanokompositen ist der Kohlenstoffgehalt im Rahmen der Messgenauigkeit vergleichbar und beträgt 40 m.-%. Die Differenz des Kohlenstoffanteils vor und nach der

Pyrolyse ist durch die Bildung gasförmiger Kohlenwasserstoffverbindungen nach Gl. (18) bedingt, welche auch zum Aufbau des Überdrucks im Reaktor führen. Der etwas niedrigere Kohlenstoffanteil bei Co/LiF/C-500 kann auf einen niedrigeren Grad an Graphitbildung aus den gasförmigen Kohlenwasserstoffverbindungen zurückgeführt werden, was mit der Beobachtung von kohlenstoffarmen Bereichen im TEM übereinstimmt (vgl. S.115).

Tabelle 15: Kohlenstoffanteil von Co/LiF/C Nanokompositen in Abhängigkeit von der Pyrolysetemperatur sowie Kohlenstoffanteil der Cobaltocen/LiF-Mischung.

Pyrolysetemperatur [°C]	500	600	700	800	900	Cobaltocen + LiF
Kohlenstoffanteil	36,7	39,7	39,6	39,9	39,4	42,0

Die Struktur und Zusammensetzung der Nanokomposite wurde durch XRD-Analyse untersucht. Die Röntgendiffraktogramme der Co/LiF/C Nanokomposite sowie der Ausgangsmischung aus Cobaltocen und kugelmahlenem LiF werden in Abbildung 57 miteinander verglichen. Es ist zu erkennen, dass sich das Cobaltocen während der Pyrolyse in allen Fällen vollständig in Kohlenstoff und Cobalt zersetzt hat. Dies wird erwartet, da eine Abschätzung zeigt, dass bei einer Zersetzungskinetik erster Ordnung und einer in der Literatur angegebenen Reaktionsrate von $3,3 \cdot 10^3 \text{ s}^{-1}$ [148] bei 500 °C schon nach 30 min 99,7% des Cobaltocens zersetzt sind. In den Röntgendiffraktogrammen der Co/LiF/C Nanokomposite treten sowohl Reflexe der hexagonalen (*hdp*) (PDF 00-005-0727) als auch der kubisch-flächenzentrierten (*kfz*) Cobalt-Phase (PDF 00-015-0806) auf. In Cobalt wird die *kfz*-Phase normalerweise nur oberhalb einer Temperatur von 450 °C beobachtet, allerdings steigt mit abnehmender Partikelgröße der Einfluss der Oberflächenenergie, was zu einer Stabilisierung der *kfz*-Phase in Cobalt-Nanopartikeln bei Raumtemperatur führen kann [248,249]. Mit steigender Pyrolysetemperatur nimmt die Intensität der Reflexe der *hdp*-Cobalt-Phase ab, während die Intensität der Reflexe der *kfz*-Phase zunimmt. Darüber hinaus nimmt die Breite der Reflexe der *kfz*-Phase mit zunehmender Pyrolysetemperatur ab. Dies lässt auf einen höheren Anteil an *kfz*-Cobalt und auf die Bildung größerer Kristallite der Cobalt-Phasen bei höheren Pyrolysetemperaturen schließen. Der Reflex bei einem 2θ Wert von 26° kann der Reflexion der (002)-Ebenen von Graphit (PDF 01-075-1621) zugeordnet werden. Er wird im gesamten Temperaturbereich beobachtet, wobei die Zunahme der Intensität und Schärfe des Reflexes auf einen höheren Graphitisierungsgrad des Kohlenstoffs bei steigender Pyrolysetemperatur schließen lässt. LiF ist stabil während der Pyrolyse; die Reflexe der kubischen LiF-Phase (PDF 00-004-0857) sind sowohl im Röntgendiffraktogramm der Mischung der Ausgangsstoffe sowie in denen der Co/LiF/C Nanokomposite sichtbar. Die Reflexbreite der LiF-Phase ist nach

der Pyrolyse jedoch deutlich reduziert was auf ein Wachstum der LiF-Kristallite während der Pyrolyse hindeutet. Da die LiF-Reflexe teilweise mit denen der Cobalt-Phasen überlappen, beziehungsweise bei Co/LiF/C-800 und Co/LiF/C-900 im Bereich der an einem Korund-Standard gemessenen Instrumentalverbreiterung liegen, wurde keine explizite Berechnung von Kristallitgrößen der LiF- und Cobalt-Phase in den Co/LiF/C Nanokompositen durchgeführt. Der Effekt wurde jedoch qualitativ durch Ermittlung der Halbwertsbreiten der (111)-Reflexe von LiF in den Röntgendiffraktogramm der Nanokomposite durch Anpassung mit einer Pseudo-Voigt- Funktion erfasst. Wie in Abbildung 58 gezeigt, nehmen die Halbwertsbreiten der Reflexe näherungsweise linear mit zunehmender Pyrolysetemperatur ab. Wie die WPPF-Analyse von temperaturbehandeltem, kugelmahlenem LiF (s. Anhang S.180) zeigt, kann daraus auf ein stärkeres Kristallitwachstum sowie auf den Abbau von Mikrospannungen mit zunehmender Pyrolysetemperatur geschlossen werden. Es treten keine weiteren Reflexe auf, welche einer LiC_x - oder CoF_x -Phase zugeordnet werden könnten. Dies zeigt, dass keine Reaktion zwischen LiF und Cobalt oder Kohlenstoff zu kristallinen Phasen während der Pyrolyse stattgefunden hat.

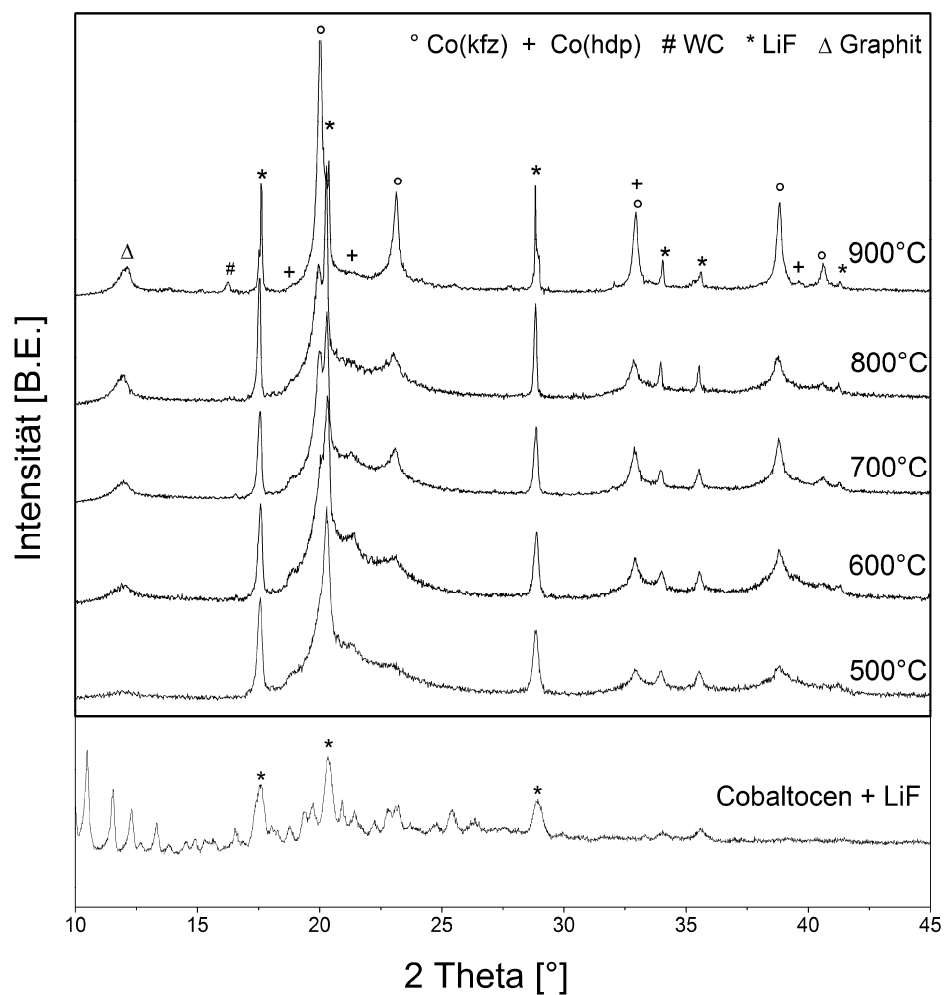


Abbildung 57: Röntgendiffraktogramme (Mo-Strahlung) der bei unterschiedlichen Pyrolysetemperaturen hergestellten Co/LiF/C Nanokomposite sowie der Mischung der Ausgangsstoffe (unten). Die nicht gekennzeichneten Reflexe in der Mischung der Ausgangsstoffe stammen von Cobaltocen.

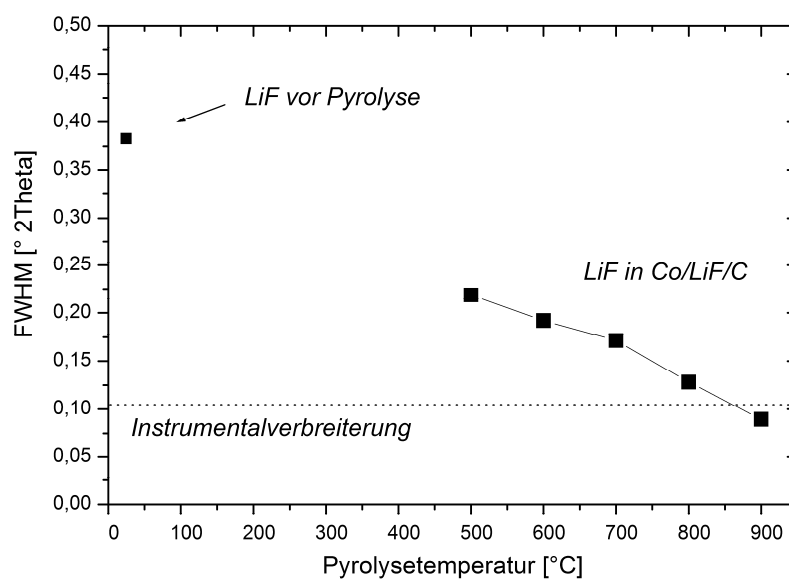


Abbildung 58: Aus den Röntgendiffraktogrammen (Abbildung 57) ermittelte Halbwertsbreiten der (111)-Reflexe von LiF in der Cobaltocen/LiF-Mischung und den Co/LiF/C Nanokompositen.

Um die Kohlenstoffstruktur der Nanokomposite zu untersuchen, wurden Ramanspektren der Nanokomposite gemessen, welche in Abbildung 59 gezeigt sind. In den Nanokompositen wird eine Bande bei etwa 1600 cm^{-1} beobachtet, welche sich ab einer Pyrolysetemperatur von 700 °C aufspaltet, in einen Anteil bei 1610 cm^{-1} und einen Anteil, der sich mit Anstieg der Pyrolysetemperatur von 1599 cm^{-1} in Co/LiF/C-700 zu 1581 cm^{-1} in Co/LiF/C-900 verschiebt. Letzterer Anteil kann den G-Moden von sp^2 hybridisiertem Kohlenstoff zugeordnet werden. Dies sind Schwingungen mit E_{2g} -Symmetrie wie sie in Graphenschichten auftreten (vgl. Abbildung 20). Die Verschiebung der Position der G-Mode zu höheren Wellenzahlen deutet auf einen höheren Graphitisierungsgrad des Kohlenstoffs mit Zunahme der Pyrolysetemperatur hin [193,250]. Die Bande bei 1607 cm^{-1} kann den D'-Moden zugeordnet werden. Dies sind Schwingungen mit der gleichen Symmetrie wie die der G-Moden (E_{2g}), allerdings von (isolierten) Graphenschichten, welche sich nicht zwischen anderen Graphenschichten befinden [188]. Darüber hinaus wird in den Ramanspektren bei 1330 cm^{-1} eine Bande beobachtet, welche den D-Moden zugeordnet werden kann. Dies sind Schwingungen mit A_{1g} -Symmetrie (vgl. Abbildung 20), welche durch Kohlenstoffatome verursacht werden, die sich in der Nähe von Gitterfehlern, wie zum Beispiel Rändern von Graphenschichten oder Heteroatomen, befinden [188].

Die Bande bei 1330 cm^{-1} weist bei den bei 600 °C bis 800 °C synthetisierten Nanokompositen eine breite Schulter bei etwa 1200 cm^{-1} Wellenzahlen auf. Diese Bande wurde mehrfach in pyrolytisch hergestellten Kohlenstoffmaterialien beobachtet und als I-Bande bezeichnet [190,251]. Als Ursache für diese Mode gelten alternierende Doppel- und Einfachbindungen von Kohlenstoffatomen in polyenartigen Strukturen oder durch ionische Verunreinigungen [188,252].

Während sich in Co/LiF/C-500 die Intensität der Raman-Moden nur sehr schwach vom Hintergrund abhebt, nehmen Schärfe und Intensität der Moden bei höheren Pyrolysetemperaturen zu. Die Breite der D-Mode wurde durch Anpassung mit einer Lorentzfunktion ermittelt. Wie in Abbildung 59 erkennbar ist, nimmt mit zunehmender Pyrolysetemperatur von 600 °C bis 900 °C die Halbwertsbreite (FWHM) der D-Mode von 210 auf 63 cm^{-1} ab. Da die FWHM dieser Bande umgekehrt proportional zur Defektdichte ist, kann aus dieser Beobachtung auf eine Abnahme der Defektdichte mit zunehmender Temperatur geschlossen werden [253]. Aufgrund der Überlagerung von G- und D'-Moden wurde keine Quantifizierung der Breiten und der integralen Intensitätsverhältnisse dieser Bande vorgenommen.

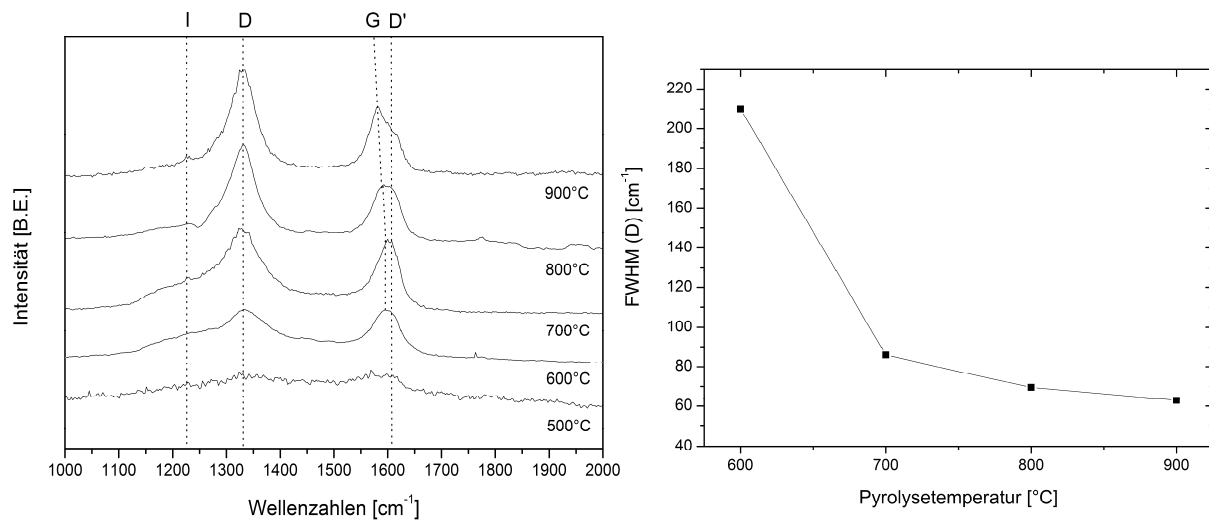


Abbildung 59: Ramanspektren der bei unterschiedlichen Pyrolysetemperaturen hergestellten Co/LiF/C Nanokomposite mit Kennzeichnung der Schwingungsmoden durch gepunktete Linien (links) sowie Halbwertsbreite der D-Moden in Abhängigkeit von der Pyrolysetemperatur (rechts).

Es wurden keine Radial Breathing Modes (RBM) in den Ramanspektren beobachtet, was bedeutet, dass keine oder nur sehr wenige SWCNTs in den Proben vorliegen [254]. Aus den Ramanspektren alleine kann nicht auf den Gehalt an MWCNTs geschlossen werden, da diese ebenfalls Schwingungen der G-, D- sowie D'-Moden zeigen [254,255]. Da MWCNTs in der elektronenmikroskopischen Analyse beobachtet wurden (siehe S. 114ff.), ist davon auszugehen, dass diese zu den in den Ramanspektren beobachteten Schwingungsbanden beitragen.

Um die spezifische Oberfläche und Porosität der Nanokomposite zu untersuchen, wurden N₂-Physisorptionsmessungen durchgeführt. In Abbildung 87 werden die Physisorptionsisothermen der Nanokomposite miteinander verglichen. Die N₂-Physisorption bei geringem Relativdruck weist auf das Vorliegen von Mikroporen mit Durchmessern kleiner als 2 nm hin. Sie ist umso stärker ausgeprägt, je geringer die Pyrolysetemperatur ist. Die Hysterese der Isotherme, welche bei höheren Pyrolysetemperaturen stärker ausgeprägt ist, deutet auf Kapillarkondensation in Mesoporen (Durchmesser 2-50 nm) hin [202].

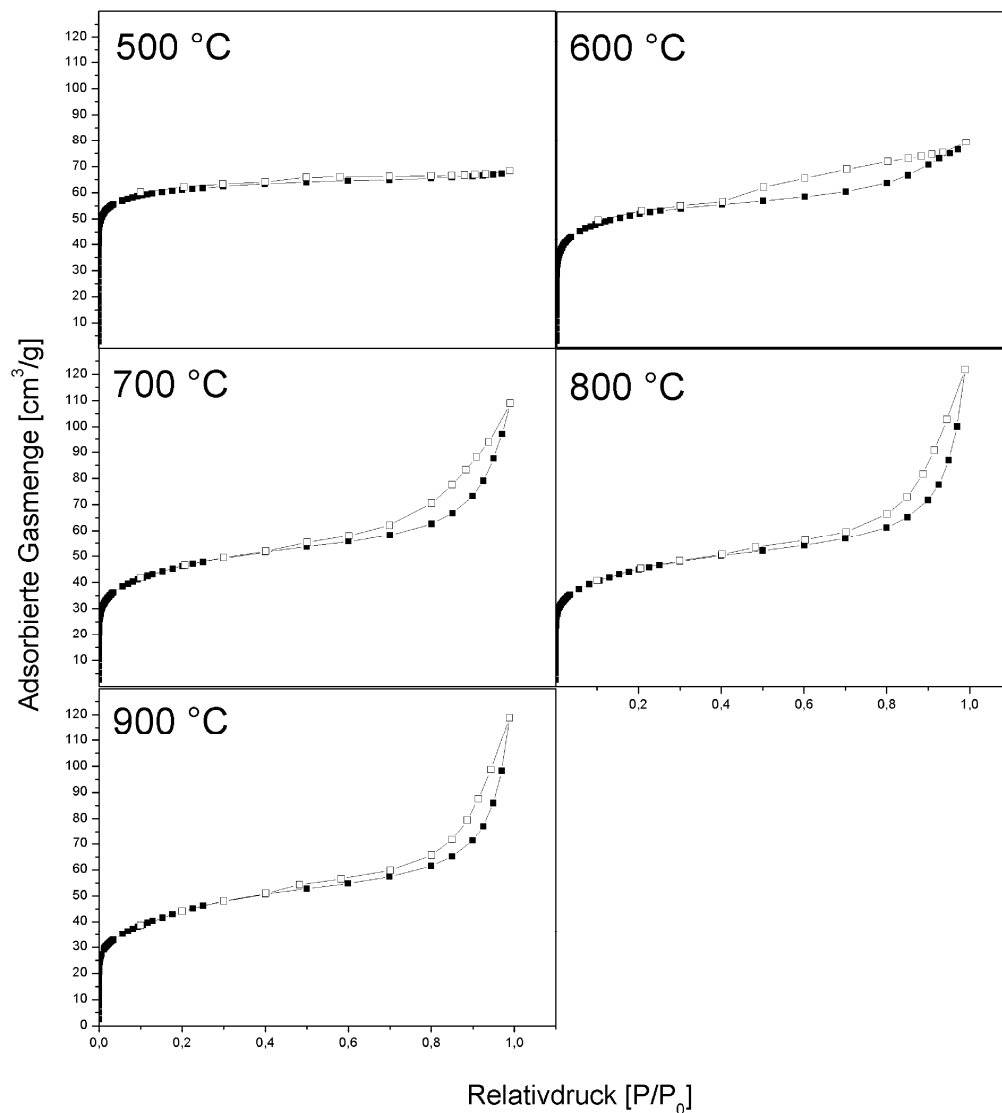


Abbildung 60: N₂-Physisorptionsisothermen der bei unterschiedlichen Pyrolysetemperaturen hergestellten Co/LiF/C Nanokomposite.

Das Gesamt-, Mikro- sowie Mesoporenvolumen, welches aus den gemessenen Isothermen mittels des DFT Modells [209] berechnet wurde, ist in Abbildung 61 dargestellt. Das spezifische Volumen der Mikroporen nimmt von 0,08 cm³/g bei Co/LiF/C-500 auf 0,04 cm³/g bei Co/LiF/C-900 ab, während das Volumen in Mesoporen von 0,008 cm³/g auf 0,08 cm³/g zunimmt. Die spezifische Oberfläche der Materialien wurde nach der BET-Methode bestimmt und ist ebenfalls in Abbildung 61 dargestellt. Die BET-Oberfläche nimmt mit steigender Pyrolysetemperatur von 220 m²/g bei Co/LiF/C-500 auf 154 m²/g bei Co/LiF/C-900 ab. Die Unterschiede in den BET-Oberflächen der Nanokomposite sind wesentlich größer als die Oberfläche des LiF vor der Pyrolyse (24 m²/g). Daher können diese nur in geringem Ausmaß durch ein mögliches Sintern des LiF bei höheren Temperaturen bedingt sein. Da das Gesamtporenvolumen mit der Pyrolysetemperatur zunimmt, kann auch eine Verringerung des

Anteils der Oberfläche in Poren als Ursache dafür ausgeschlossen werden. Da außerdem, wie nachfolgend gezeigt, die Größe der Cobalt-Partikel im Temperaturbereich von 500 °C bis 800 °C nur in geringem Umfang variiert, können die Unterschiede der BET-Oberfläche der Nanokomposite zum größten Teil auf eine unterschiedliche Morphologie der Kohlenstoffmatrix zurückgeführt werden.

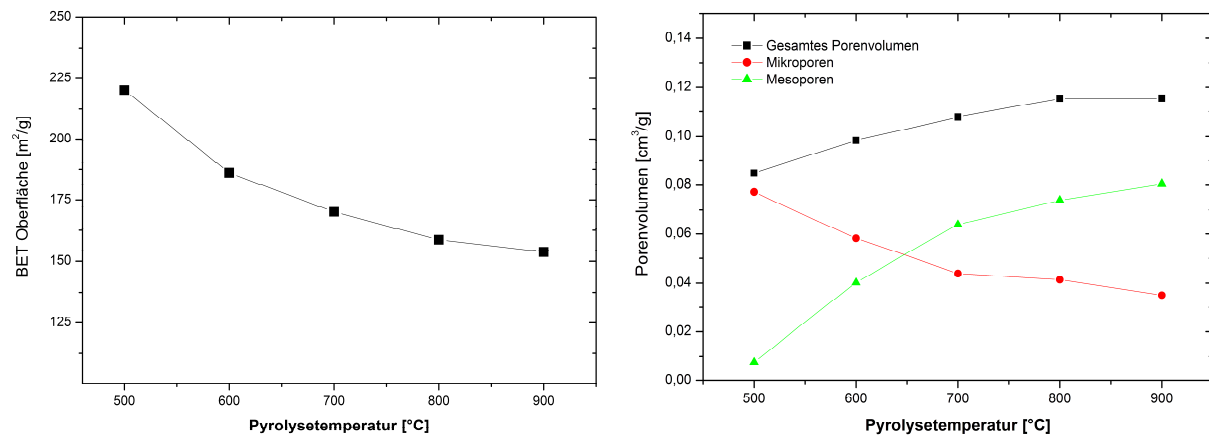


Abbildung 61: BET-Oberfläche (links) sowie Mikro- Meso- und Gesamtporenvolumen (rechts) der Co/LiF/C Nanokomposite in Abhängigkeit von der Pyrolysetemperatur.

Die Morphologie der Nanokomposite wurde mittels REM untersucht. In den Übersichts-REM-Aufnahmen (Abbildung 62) ist zu erkennen, dass die Nanokomposite aus porösen Agglomeraten mit mehreren Mikrometern Abmessungen bestehen, welche von CNTs durchzogen sind. Während die Länge der CNTs in Co/LiF/C-500 wenige hundert Nanometer betragen, werden in den bei höheren Temperaturen pyrolysierten Nanokompositen CNTs von bis zu 1 µm Länge beobachtet. Eine Analyse der Durchmesserverteilung der CNTs, welche ebenfalls in Abbildung 62 dargestellt ist, zeigt, dass die Durchmesser der CNTs um einen Mittelwert von 60 nm verteilt sind. In Co/LiF/C-500 und Co/LiF/C-600 ist die Verteilung bimodal mit einem zweiten Maximum bei 160 nm. In Co/LiF/C-700 werden vereinzelte kubische LiF-Kristallite mit 50-500 nm Abmessung, in Co/LiF/C-800 mit bis etwa 1 µm Abmessung beobachtet. Dies kann auf Rekristallisation zurückgeführt werden und deckt sich mit der beobachteten Abnahme der LiF-Reflexbreiten in der XRD-Analyse. In den Nanokompositen werden jedoch keine so stark versinteren LiF-Agglomerate gefunden, wie sie in dem getemperten LiF (vgl. Anhang, Abbildung 98) beobachtet wurden. Möglicherweise hemmen die Pyrolyseprodukte des Cobaltocens eine Versinterung des LiF in der Probe. In Co/LiF/C-900 werden vereinzelt sphärische LiF-Partikel mit Durchmessern von 1-10 µm beobachtet. Dies wird durch ein Schmelzen des LiF durch Überschreiten der Schmelztemperatur von LiF (845 °C) während der Pyrolyse verursacht.

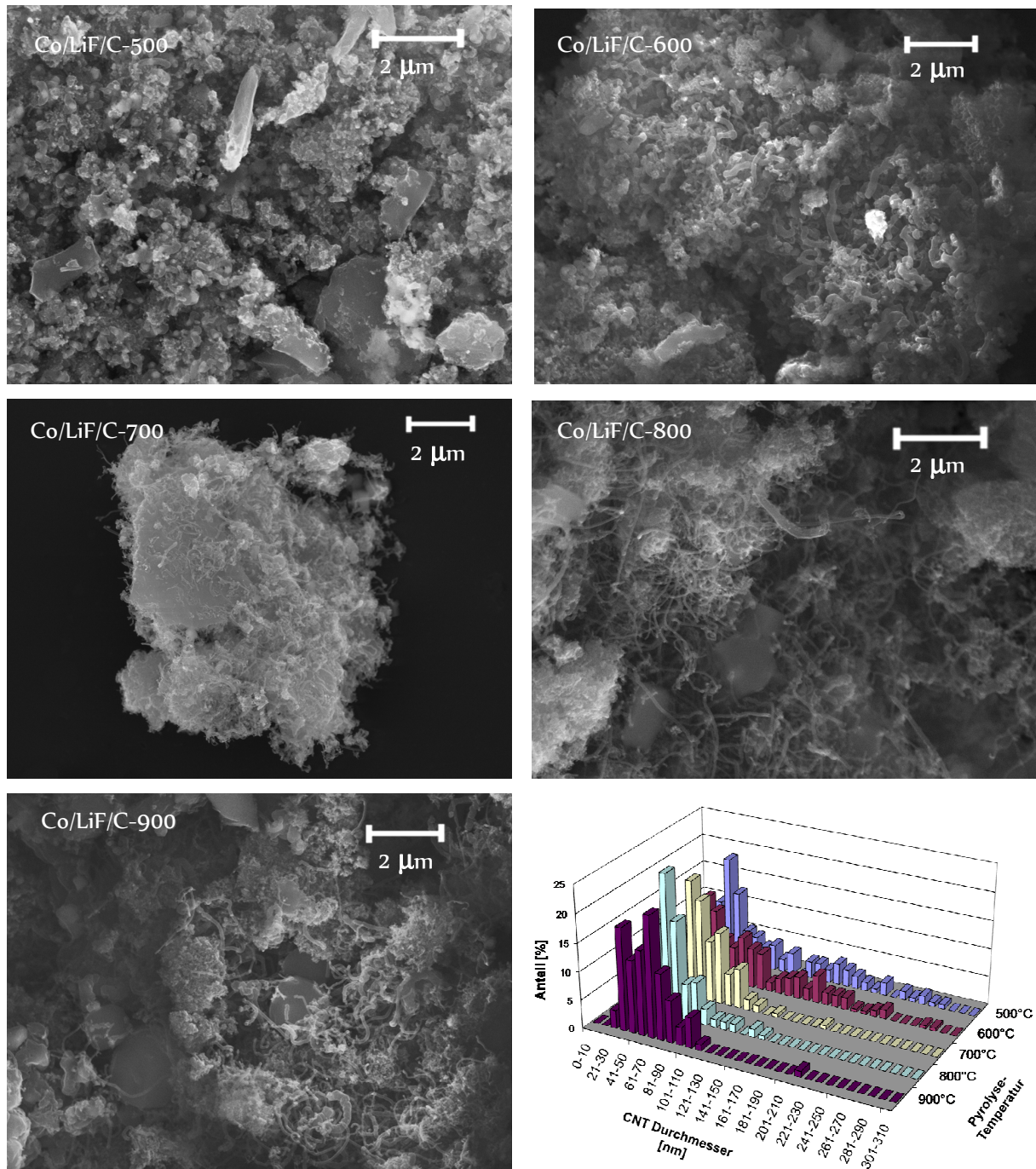


Abbildung 62: REM-Aufnahmen der bei unterschiedlichen Temperaturen hergestellten Co/LiF/C Nanokomposite sowie eine daraus ermittelte Durchmesser-Verteilung der CNTs. In den REM-Aufnahmen sind Agglomerate aus CNTs sowie LiF-Partikel zu erkennen.

Um die Morphologie genauer zu untersuchen, wurden Co/LiF/C-500 und Co/LiF/C-800 mittels HAADF-STEM analysiert, Co/LiF/C-700 zusätzlich mit TEM und HRTEM. In Abbildung 63 sind exemplarisch HAADF-STEM- und HRTEM-Aufnahmen von Co/LiF/C-700 wiedergegeben. In den Aufnahmen ist zu erkennen, dass die Agglomerate, die im REM beobachtet wurden, von Co-Nanopartikeln und stellenweise CNTs durchsetzt sind. Die Co-Nanopartikel befinden sich an den Enden von MWCNTs oder sind teilweise oder komplett von graphitischen Schichten umschlossen.

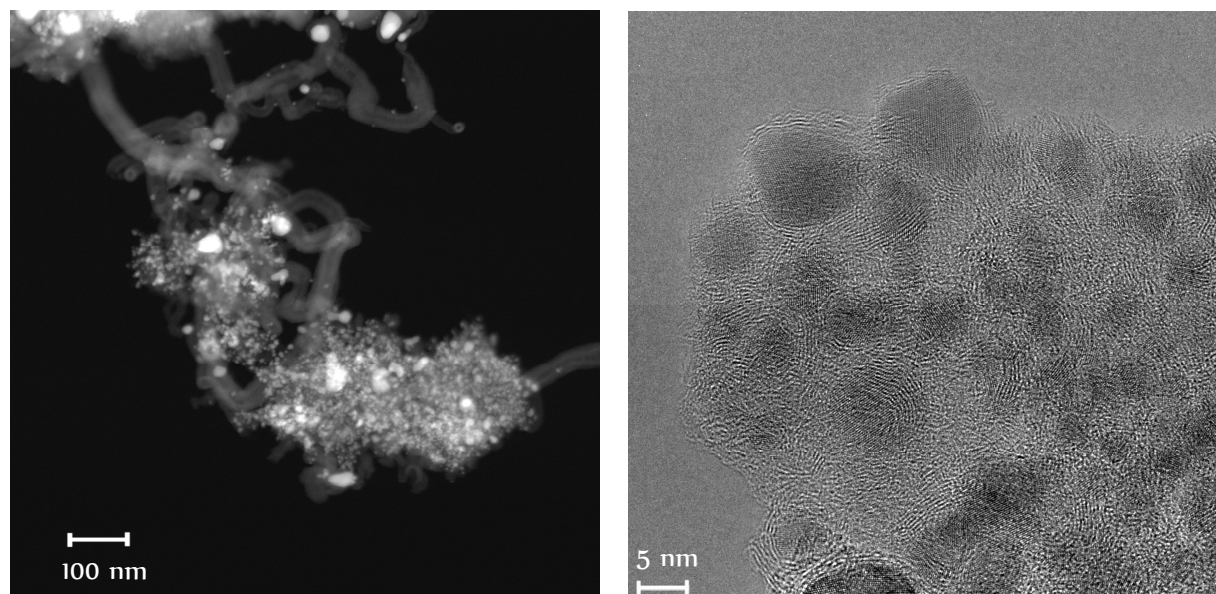


Abbildung 63: Die HAADF-STEM-Aufnahme des Co/LiF/C-700 Nanokomposits (links) zeigt Co-, LiF- und C-haltige Agglomerate, welche von CNTs durchsetzt sind. In der HRTEM-Aufnahme des Materials (rechts) sind Co-Nanopartikel erkennbar, welche in eine graphitische Matrix eingebettet sind.

Die agglomerierten Partikel sowie die Elektronenstrahlsensitivität des LiF verhinderten eine Detektion von LiF-Partikeln in der Matrix. Eine Analyse mittels EDX-Spektroskopie ergab, dass die Agglomerate neben Kohlenstoff und Cobalt auch Fluor enthalten (s. Abbildung 64). Da in der XRD-Analyse keine weiteren fluorhaltigen Phasen außer LiF gefunden wurden, kann das Fluor-Signal der EDX-Analyse auf feinverteiltes LiF in den Agglomeraten zurückgeführt werden. Die stellenweise sichtbaren kubischen Partikel mit bis zu 500 nm Abmessungen, welche auch in den REM-Aufnahmen beobachtet wurden, wurden ebenfalls mittels EDX als LiF identifiziert. Die Morphologie der Co- und C-Phase in Co/LiF/C-800 und Co/LiF/C-700 weist keine signifikanten Unterschiede auf. In Co/LiF/C-500 wird eine ähnliche Morphologie beobachtet (vgl. Anhang, S.184), mit zusätzlichen Bereichen von Co- und LiF-Nanopartikeln, die vergleichsweise arm an Kohlenstoff sind, wie die EDX-Analyse eines solchen Bereichs zeigt (siehe Abbildung 65). Aus dieser Beobachtung lässt sich schließen, dass während der Pyrolyse auf dem LiF Co-Nanopartikel aufwachsen. Die durch die Co-Nanopartikel katalysierte Graphitbildung der gasförmigen Kohlenwasserstoffverbindungen führt zu der Einbettung der Co- und LiF-Partikel in graphitische Nanostrukturen. Dieser Prozess ist bei Co/LiF/C-500 noch nicht vollständig abgeschlossen, was die Temperaturabhängigkeit dieser Prozesse [256] zeigt. Dies stimmt auch mit der Beobachtung einer verstärkten Graphitisierung bei höheren Pyrolysetemperaturen durch XRD und Raman überein.

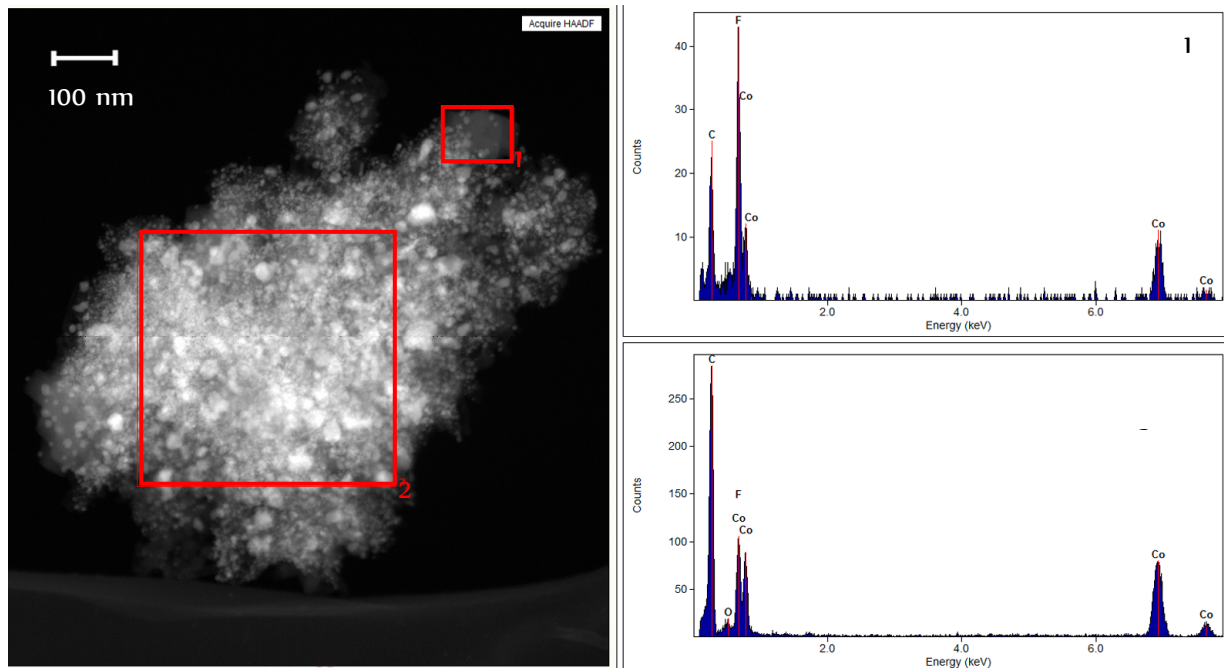


Abbildung 64: HAADF-STEM-Aufnahme von Co/LiF/C-700, welche ein Agglomerat zeigt in dem Co-Nanopartikel erkennbar sind. Die EDX-Analyse des Bereichs 2 zeigt, dass neben den Elementen C und Co auch F in der Matrix enthalten ist. Der Bereich 1 führt zu einem stärkeren F-Signal, womit das darin erkennbare Partikel als LiF-Partikel identifiziert werden kann.

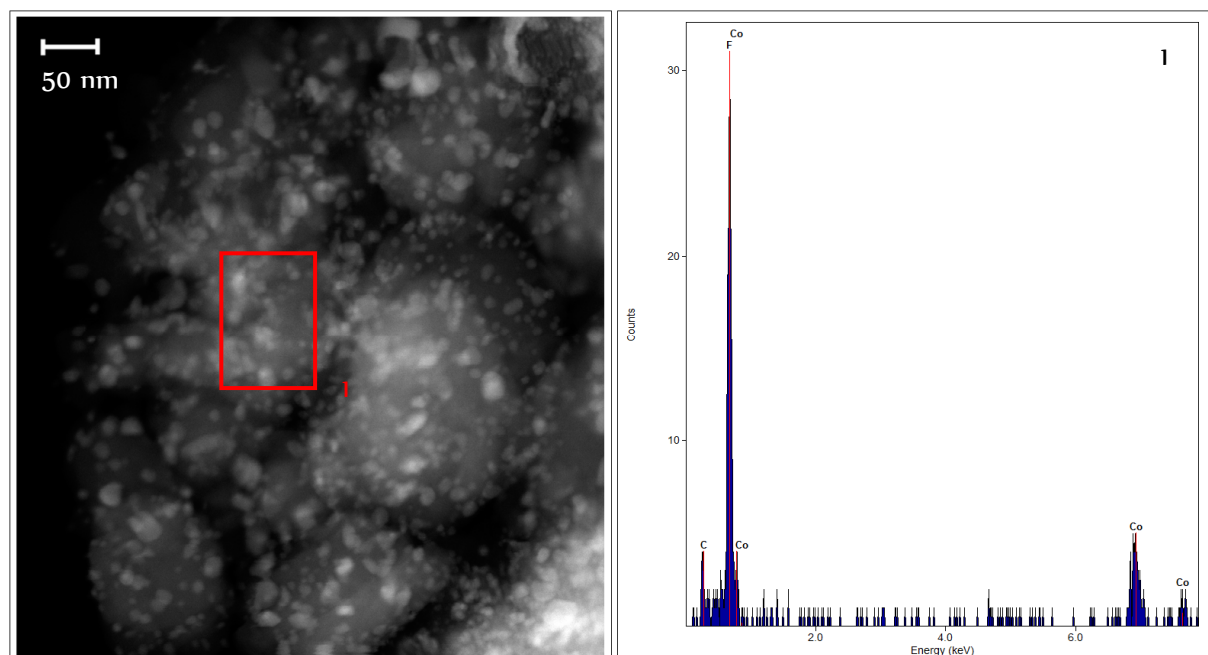


Abbildung 65: HAADF-STEM-Aufnahme von Co/LiF/C-500, in der Co- sowie LiF-Nanopartikel erkennbar sind, was durch die EDX-Analyse des markierten Bereichs (rechts) bestätigt wird. Im Vergleich zu Co/LiF/C-700 ist wesentlich weniger C in dem analysierten Bereich enthalten.

Aus den HAADF-STEM-Aufnahmen wurden Durchmesserverteilungen der Cobalt-Partikel bestimmt; diese sind in Abbildung 66 wiedergegeben. Die Partikelgrößen sind logarithmisch-normalverteilt mit Durchschnittswerten von 5, 6 und 7 nm bei Co/LiF/C-500,

Co/LiF/C-700 beziehungsweise Co/LiF/C-800. In Co/LiF/C-500 werden vereinzelt Partikel mit Durchmessern größer als 100 nm beobachtet, was die in den REM-Aufnahmen beobachtete Bildung von CNTs mit Durchmessern oberhalb dieses Wertes erklärt [257].

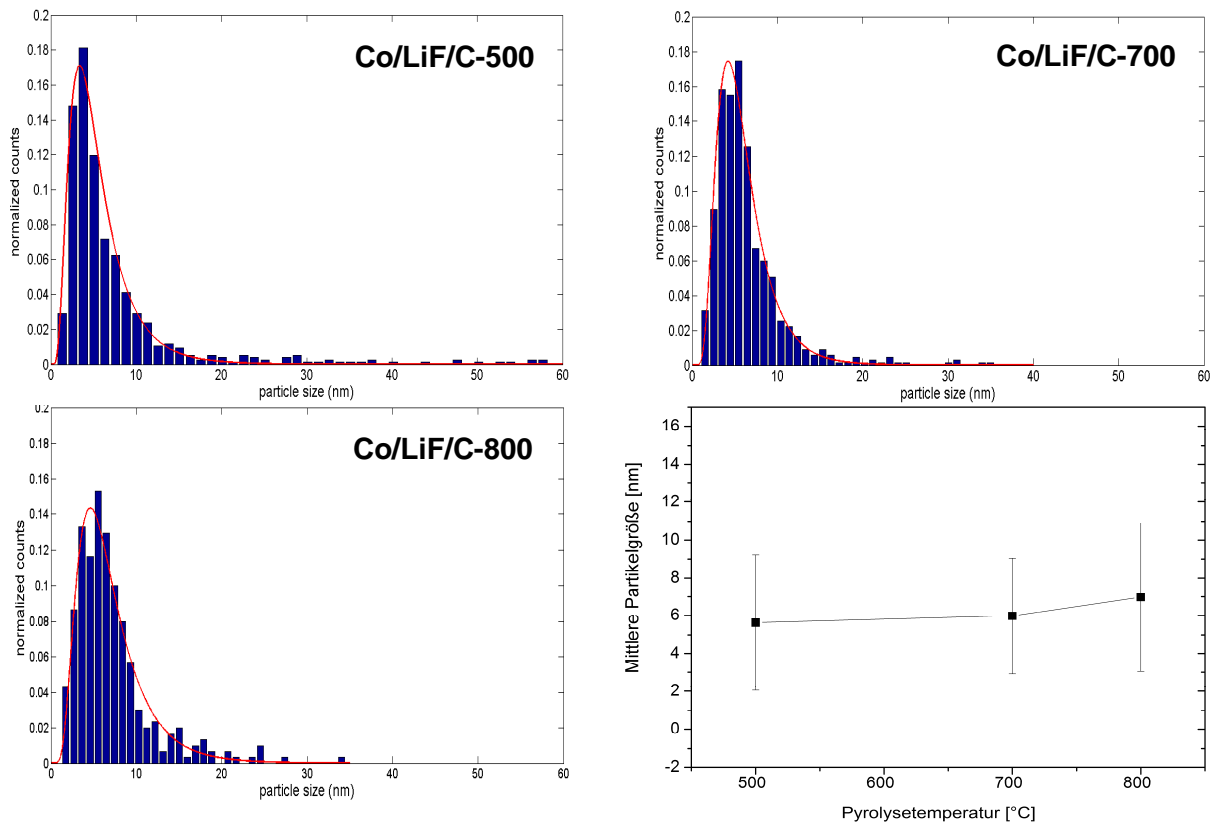


Abbildung 66: Aus TEM-Aufnahmen ermittelte Größenverteilung der Cobalt-Nanopartikel in Co/LiF/C-500, Co/LiF/C-700 und Co/LiF/C-800 sowie der daraus bestimmte mittlere Partikeldurchmesser (rechts unten; die Fehlerbalken geben die Standardabweichung der Log-Normalverteilung an).

Die elektrische Leitfähigkeit der Nanokomposite wurde nach dem in 4.6 beschriebenen Verfahren bestimmt. Wie in Abbildung 61 wiedergegeben, steigt die Leitfähigkeit von $2 \cdot 10^{-6}$ S/cm bei Co/LiF/C-500 auf $2 \cdot 10^{-2}$ S/cm bei Co/LiF/C-900 an. Dies kann teilweise durch den höheren Graphitisierungsgrad des Kohlenstoffs mit Anstieg der Pyrolysetemperatur, welcher in der Raman- und XRD-Analyse beobachtet wurde, erklärt werden. Aufgrund der im REM und TEM beobachteten Morphologie ist davon auszugehen, dass die Leitfähigkeit der Nanokomposite zusätzlich durch die Anzahl der durchgängigen Perkolationspfade für elektrische Ladungsträger sowie Kontaktwiderstände zwischen den Agglomeraten beeinflusst wird.

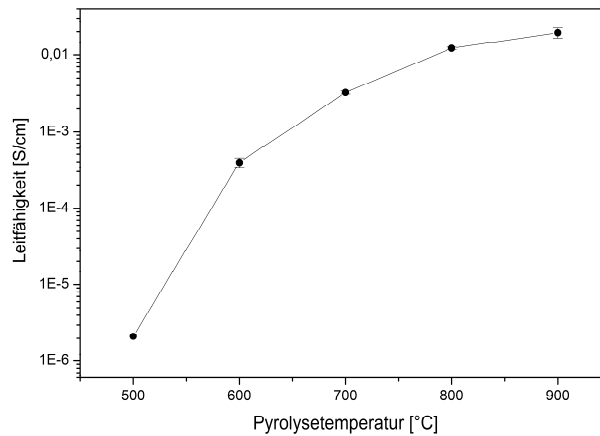


Abbildung 67: Elektrische Leitfähigkeit der Co/LiF/C Nanokomposite in Abhängigkeit von der Pyrolysetemperatur.

Um die elektrochemischen Eigenschaften der Co/LiF/C Nanokomposite zu untersuchen wurden galvanische Batterietests bei einer Rate von C/20 im Spannungsbereich von 1-4,6 V gegenüber Lithium durchgeführt. Abbildung 68 zeigt die Potentialkurven sowie die Entladekapazität der Materialien im ersten Zyklus in Abhängigkeit von der Pyrolysetemperatur. Die Ladekurven im ersten Zyklus weisen bei Co/LiF/C-500 und Co/LiF/C-600 keine klar erkennbaren Spannungsplateaus auf, was durch die Partikelgrößenverteilung von Co beziehungsweise LiF, jedoch auch durch kinetische Limitierungen der CoF_2 -Bildung bedingt sein kann. Die bei höherer Temperatur hergestellten Materialien Co/LiF/C-700, Co/LiF/C-800 sowie Co/LiF/C-900 weisen ein Plateau bei 3,2 V auf. Dieses Plateau wird ab dem zweiten Zyklus nicht mehr beobachtet. Wie die Untersuchungen in Abschnitt 5.2.4.1.3 zeigen, handelt es sich hierbei um eine irreversible Reaktion. Im Entladevorgang wird bei den Nanokompositen ein Plateau bei 2,5 V und eine anschließende Änderung in der Steigung der Entladekurve beobachtet. Die Spannungslage dieses Plateaus entspricht der bei den CoF_2/C Nanokompositen mit einer CoF_2 -Bildung assoziierten Spannung ab dem zweiten Zyklus (vgl. Abbildung 46).

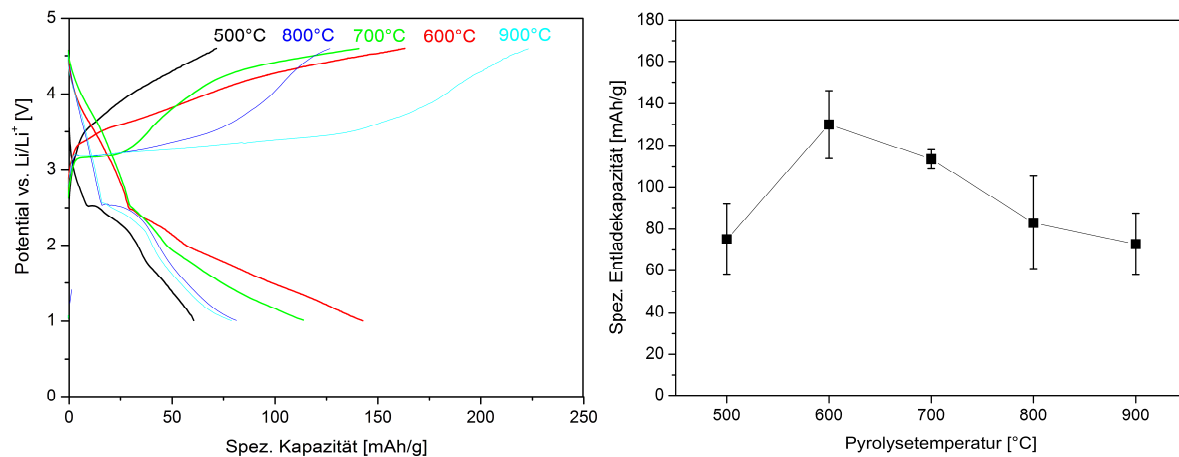


Abbildung 68: Lade-/ Entladekurven (links) sowie Entladekapazität (rechts) des ersten Zyklus von Co/LiF/C Nanokompositen, die zwischen 1-4,6 V bei einer Rate von C/20 zyklisiert wurden in Abhängigkeit von der Pyrolysetemperatur.

Es zeigt sich ein starker Einfluss der Pyrolysetemperatur auf die Entladekapazität der Nanokomposite im ersten Zyklus (Abbildung 68). Die Kapazität steigt von 73 mAh/g bei Co/LiF/C-500 bis auf 130 mAh/g bei Co/LiF/C-600 an. Bei weiterer Erhöhung der Pyrolysetemperatur nimmt die Kapazität wieder ab, bis zu einem Wert von 73 mAh/g bei Co/LiF/C-900. Das Maximum der Kapazität bei Co/LiF/C-600 lässt sich durch den Einfluss der Pyrolysetemperatur auf die unterschiedlich ausgeprägte Graphitisierung der Kohlenstoffmatrix sowie Unterschiede in den Kristallitgrößen von LiF bzw. Co erklären. So führt eine höhere Pyrolysetemperatur zu einer höheren elektrischen Leitfähigkeit (beziehungsweise elektrischer Kontaktierung des Aktivmaterials), welche Voraussetzung für eine hohe Reaktivität ist. Gleichzeitig führt sie zu einer verstärkten Rekristallisation des LiF sowie größeren Co-Kristalliten, was die Reaktivität nachteilig beeinflusst.

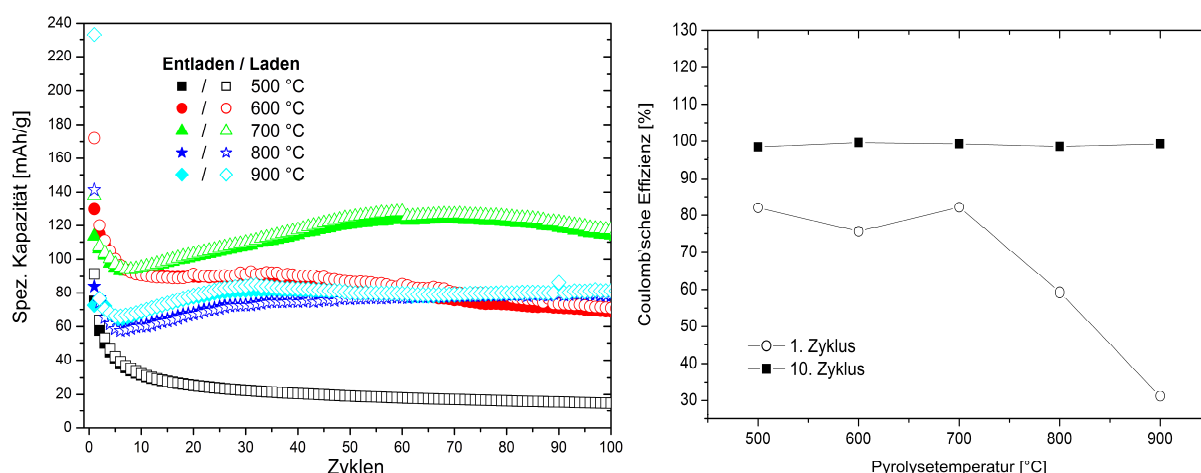


Abbildung 69: Kapazität in Abhängigkeit von der Zyklenzahl (links) sowie Coulomb'sche Effizienz im 1. und 10. Zyklus (rechts) von Co/LiF/C Nanokompositen, die zwischen 1-4,6 V bei einer Rate von C/20 zyklisiert wurden. Die Lade-/ Entladekapazität stellt den Mittelwert von 5 Testzellen dar, die Streuung der Messwerte ist im Anhang auf S. 184 wiedergegeben.

Die Zyklenstabilität der Co/LiF/C Nanokomposite sowie die Coulomb'sche Effizienz im ersten und zehnten Zyklus ist in Abbildung 69 gezeigt. Außer Co/LiF/C-500 zeigen die Nanokomposite, bezogen auf die Kapazität im ersten Zyklus, eine bessere Zyklenstabilität als die CoF₂/C Nanokomposite (vgl. Abbildung 49 und 53). So werden bei Co/LiF/C-600, Co/LiF/C-800 und Co/LiF/C-900 nach 100 Zyklen Kapazitäten im Bereich von 69 bis 81 mAh/g gemessen, bei Co/LiF/C-700 106 mAh/g und Co/LiF/C-500 15 mAh/g. Bei den oberhalb 500 °C synthetisierten Nanokompositen wird, nach einer Reduktion der Kapazität während der ersten 8 Zyklen, im Verlauf der darauf folgenden 30-60 Zyklen ein Anstieg der Kapazität beobachtet. Da die Kapazität im ersten Zyklus unterhalb der Kapazität von CoF₂ liegt, ist eine mögliche Ursache für den Anstieg der Kapazität während der Zyklierung die Aktivierung von anfangs unreaktivem Material. Durch Überlagerung mit Degradationsprozessen, die eine andere Abhängigkeit von der Zyklenzahl zeigen als die Aktivierungsprozesse, kann ein solches Zyklierungsverhalten erklärt werden. Ein ähnliches Zyklierverhalten wurde auch bei Metalloxiden, -nitriden und -oxalaten, welche in Konversionsreaktionen mit Lithium reagieren, beobachtet, jedoch bisher nicht systematisch untersucht [49,64,75,258,259].

Die im ersten Zyklus beobachtete irreversible Kapazität nimmt mit steigender Pyrolysetemperatur zu. Dadurch ergibt sich eine Coulomb'sche Effizienz von etwa 80 % bei einer Pyrolysetemperatur von 500 bis 700 °C, 60 % bei Co/LiF/C-800 und 31 % bei Co/LiF/C-900. Im Verlaufe von wenigen Zyklen steigt die Coulomb'sche Effizienz jedoch bei allen Nanokompositen an und beträgt im 10. Zyklus zwischen 98,4 (Co/LiF/C-500) und 99,6 % (Co/LiF/C-600). Die Reduktion der Coulomb'sche Effizienz bei ansteigenden Pyrolysetemperaturen im ersten Zyklus korreliert mit der zunehmenden Ausdehnung des

Plateaus bei 3,2 V, was einen Zusammenhang dieses Plateaus mit einer irreversiblen Nebenreaktion nahelegt (vgl. die weitere Untersuchung dieses Prozesses auf S.133). Die Ursache für die Abhängigkeit der irreversiblen Kapazität von der Pyrolysetemperatur konnte nicht abschließend geklärt werden und bedarf weiterer Untersuchungen.

5.2.4.1.2 Einfluss der LiF-Vermahlung

Um den Einfluss der Parameter der LiF-Vermahlung (vgl. Abschnitt 5.1) auf die elektrochemischen Eigenschaften der Co/LiF/C Nanokomposite zu untersuchen, wurden Mischungen aus Cobaltocen und unterschiedlichen LiF-Proben (siehe Tabelle 16) bei 700 °C für 30 min pyrolysiert. Der Reaktor wurde in den auf 700 °C vorgeheizten Ofen gegeben um eine schnelle Aufheizung der Proben zu erzielen; dieses Vorgehen führt zu einer Steigerung der Kapazität, wie im nächsten Abschnitt gezeigt wird.

Tabelle 16: Probenbezeichnung des für die Synthese von Co/LiF/C Nanokompositen verwendeten LiF. (Die Kürzel T und S stehen für Trockenvermahlung bzw. Shakermühle).

Probenbezeichnung	Mühlentyp	Mahlkörper	Dispersionsmittel	Mahldauer
LiF-T-5h	Planetenmühle	Si ₃ N ₄ , 10 & 20 mm	-	5h
LiF-S-5h	Shakermühle	Fe, 10 mm	-	5h
LiF-20/10-t	Planetenmühle	WC, 10 & 20 mm	Pentan	t (2-80h)

Die auf diese Weise synthetisierten Co/LiF/C Nanokomposite wurden in galvanostatischen Batterietests bei einer Rate von C/20 in einem Spannungsbereich von 1-4,6 V gegenüber Lithium charakterisiert. Abbildung 70 zeigt die Kapazität im ersten Zyklus in Abhängigkeit von der Mahldauer. Bei einer Mahldauer von 5 h zeigt die Probe, bei der das LiF mit WC-Kugeln in Pentan vermahlen wurde (LiF-20/10-5h), mit 115 mAh/g eine wesentlich höhere Kapazität verglichen mit den Proben, bei denen LiF ohne Dispersionsmitte mit Si₃N₄ Kugeln (LiF-T-5h) oder in der Shakermühle (LiF-S-5h) vermahlen wurde (68 bzw. 87 mAh/g). Vergleicht man die Kapazität der Nanokomposite, die mit unterschiedlich lange vermahlenden LiF-Proben synthetisiert wurden (LiF-20/10-t), zeigt sich, dass bei einer Ausdehnung der Mahldauer von 2 h bis 40 h, die Kapazität der Co/LiF/C Nanokomposite von 100 auf 165 mAh/g ansteigt. Eine weitere Verlängerung der Mahldauer auf 80 h führt dagegen zu keiner weiteren Kapazitätssteigerung.

In Abbildung 70 c) und d) ist die Entladekapazität der Co/LiF/C Nanokomposite über der BET-Oberfläche sowie der Kristallitgröße der LiF-Proben vor der Pyrolyse aufgetragen. Es zeigt sich, dass die Kapazität mit zunehmender Oberfläche und abnehmender Kristallitgröße des LiF zunimmt. Die Korrelation der Kapazität der Nanokomposite mit der Kristallitgröße sowie der Oberfläche des LiF vor der Pyrolyse lässt sich damit erklären, dass kleinere

LiF-Partikelgrößen durch einen größeren Kontaktbereich zwischen Co und LiF zu einer Steigerung der Reaktivität des Materials führen.

Um die Kristallitgröße des LiF in den Co/LiF/C Nanokompositen qualitativ zu analysieren, wurde die Halbwertsbreite der LiF (111)-Reflexe in den Röntgendiffraktogrammen der Co/LiF/C Nanokomposite, welche mit den unterschiedlich lange vermahlene LiF-Proben (LiF-20/10-t) synthetisiert wurden, bestimmt. Wie in Abbildung 70 b) wiedergeben, zeigt sich ein Einfluss der LiF-Mahldauer auf die Halbwertsbreite der LiF (111)-Reflexe in den Nanokompositen, welche wiederum mit der Kapazität der Co/LiF/C Nanokomposite im ersten Zyklus korreliert. Dies zeigt, dass trotz des Kristallitwachstums während der Pyrolyse, auch in den Co/LiF/C Nanokompositen Unterschiede in der Kristallitgröße von LiF feststellbar sind welche mit der Kapazität der Nanokomposite korrelieren.

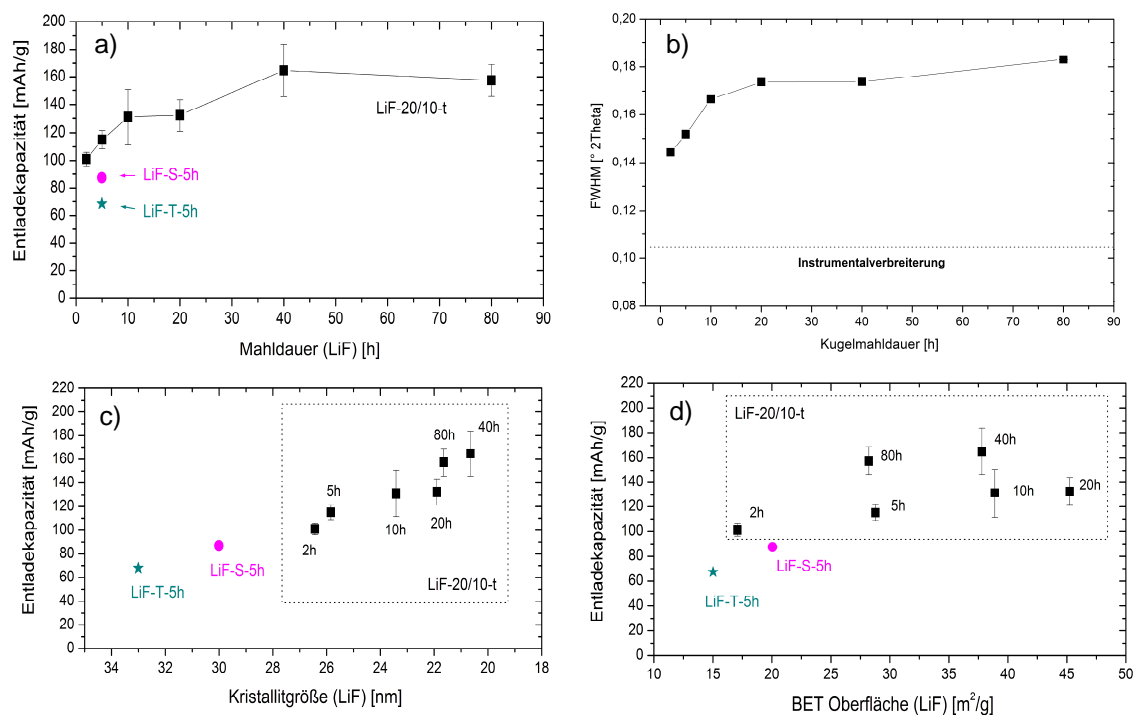


Abbildung 70: a) Einfluss der Parameter mit denen LiF vermahlen wurde auf die Kapazität von Co/LiF/C Nanokompositen im ersten Zyklus, b) FWHM des LiF (111)-Reflexes in Röntgendiffraktogrammen von Co/LiF/C Nanokompositen, c) Abhängigkeit der Kapazität im ersten Zyklus von der Kristallitgröße und der BET-Oberfläche (d) des bei der Synthese eingesetzten LiF.

Die Zyklenstabilität der Co/LiF/C Nanokomposite die mit LiF-20/10-2, LiF-20/10-5, LiF-20/10-20 und LiF-20/10-40 synthetisiert wurden, wurde bis 40 und teilweise 55 Zyklen untersucht (siehe Anhang S. 185). Es wird ein Kapazitätsverlauf beobachtet, der mit dem von Co/LiF/C-700 vergleichbar ist (vgl. Abbildung 69). Es zeigt sich kein Einfluss der Kapazität im

ersten Entladevorgang auf die Zyklenstabilität der Nanokomposite. Daraus lässt sich schließen, dass diese nicht von der Reaktivität der LiF-Phase abhängt.

5.2.4.1.3 Homogenisierung der Cobaltocen/LiF-Mischung und Variation der Heizrate sowie Pyrolysezeit

In diesem Abschnitt wird gezeigt, wie sich eine Homogenisierung der Cobaltocen/LiF-Mischung sowie eine Variation der Pyrolysedauer und Heizrate auf die Morphologie und elektrochemischen Eigenschaften von Co/LiF/C Nanokompositen auswirkt. Dazu wurde kugelmahlenes LiF-1,6-20 (vgl. 5.1.1.3) und Cobaltocen entweder in einem Mörser vermischt oder die Cobaltocen/LiF-Mischung bei einer Drehzahl von 350 min^{-1} in einer Kugelmühle für 5 h homogenisiert.

Die unterschiedlichen Heizraten wurden durch eine Temperatursteuerung des Ofens realisiert. Bei einigen Proben wurde der Effekt einer schnelleren Erhitzung des Reaktors untersucht, indem der Reaktor direkt in den auf $700 \text{ }^{\circ}\text{C}$ temperierten Ofen eingebracht wurde. Die Temperatursteigerung im Reaktor wurde in einem gesonderten Versuch mit einem Thermoelement gemessen (siehe Anhang S.186). Aus der Zeit, die für das Erreichen einer Reaktortemperatur von $600 \text{ }^{\circ}\text{C}$ benötigt wurde, wurde eine mittlere Heizrate von 50 K/min für diese Versuche abgeschätzt. Die Proben werden mit Co/LiF/C- r - t - V bezeichnet, wobei r die Heizrate, t die Pyrolysezeit und V die Vermischungstechnik der Cobaltocen/LiF-Mischung angibt. Die Probenbezeichnungen mit den dazugehörigen Prozessparametern sind in Tabelle 17 zusammengefasst:

Tabelle 17: Probenbezeichnungen und Prozessparameter der in diesem Abschnitt untersuchten Co/LiF/C Nanokomposite. Die Aufheizzeit gibt bei einer Heizrate von 2 -10 K/min die Zeit an, die bis zum Erreichen einer Ofentemperatur von 700 °C benötigt wird, bei einer Heizrate von 50 K/min die Zeit bis zum Erreichen einer Reaktortemperatur von 700 °C.

Probenbezeichnung	Heizrate	Aufheizzeit	Pyrolysezeit	Vermischung Cobaltocen/LiF
Co/LiF/C-50K-0,5h-M	~50 K/min	14 min	0,5 h	Manuell/Mörser
Co/LiF/C-2K-2h-BM	2 K/min	340 min	2 h	Kugelmahlen
Co/LiF/C-5K-2h-BM	5 K/min	136 min	2 h	Kugelmahlen
Co/LiF/C-10K-2h-BM	10 K/min	58 min	2 h	Kugelmahlen
Co/LiF/C-50K-0,5h-BM	~50 K/min	14 min	0,5 h	Kugelmahlen
Co/LiF/C-50K-2h-BM	~50 K/min	14 min	2 h	Kugelmahlen
Co/LiF/C-50K-6h-BM	~50 K/min	14 min	6 h	Kugelmahlen

Die Elementaranalyse der Proben Co/LiF/C-50K-0,5h-BM, Co/LiF/C-50K-2h-BM sowie Co/LiF/C-50K-6h-BM ergab einen im Rahmen der Messgenauigkeit vergleichbaren Kohlenstoffanteil von 40 m.-%. Der Kohlenstoffanteil ist also im untersuchten Bereich von 0,5 bis 6 h unabhängig von der Pyrolysedauer. Da (in hier nicht gezeigten Proben) keine Abhängigkeit des Kohlenstoffgehalts von der Heizrate beobachtet wurde, wurde für die übrigen in diesem Abschnitt untersuchten Proben ebenfalls ein Kohlenstoffanteil von 40 m.-% angenommen.

Die Zusammensetzung und Struktur der Nanokomposite wurde mittels XRD untersucht. Die Röntgendiffraktogramme der Nanokomposite werden in Abbildung 71 miteinander verglichen. Man kann erkennen, dass sich das Cobaltocen während der Pyrolyse in allen Fällen vollständig in Kohlenstoff und Cobalt zersetzt hat. Es werden in allen Nanokompositen Reflexe der Phasen β -Co, Graphit sowie LiF beobachtet. In Co/LiF/C-2K werden zusätzlich die Reflexe von δ -Co detektiert. Die Reflexe von WC in Co/LiF/C-50K-0,5h-BM sowie Co/LiF/C-50K-2h-BM lassen sich auf Mahlkugelabrieb beim Kugelmahlen des LiF zurückführen (es wurden unterschiedliche Chargen LiF verwendet, die unter den gleichen Bedingungen vermahlen wurden, sich jedoch im WC-Gehalt unterscheiden). Der Reflex von Graphit ist in Co/LiF/C-50K-6h-BM sowie Co/LiF/C-50K-2h-BM deutlich stärker ausgeprägt als in den anderen Nanokompositen, was auf eine stärkere Graphitisierung bei längerer Pyrolysezeit, beziehungsweise einer langsameren Heizrate, schließen lässt.

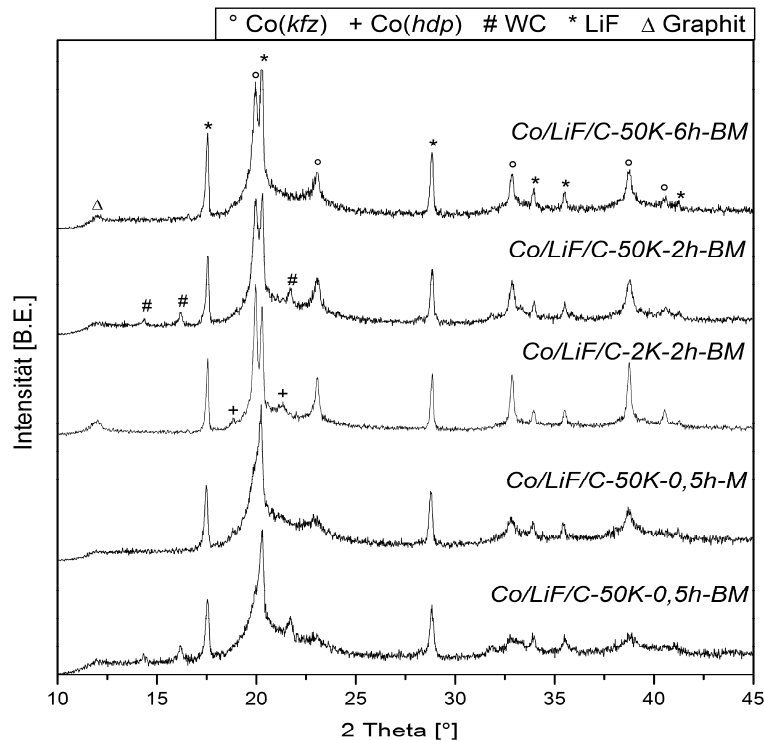


Abbildung 71: Röntgendiffraktogramme der Co/LiF/C Nanokomposite, die mit Heizraten von 2-50 K/min und Pyrolysezeiten von 0,5-6 h synthetisiert wurden und bei denen die Cobaltocen/LiF-Mischung durch Kugelmahlen („BM“) oder manuell („M“) erfolgte.

Es zeigen sich Unterschiede in den Reflexbreiten der Phasen kfz -Co und LiF, was auf unterschiedliche Kristallitgrößen hindeutet. Die Halbwertsbreite des (111)-Reflexes der LiF-Phase sowie des (200)-Reflexes von kfz -Co wurden durch Anpassung von Pseudo-Voigt-Funktionen an die Messdaten ermittelt, um die Kristallitgrößen dieser Phasen qualitativ zu vergleichen. Die ermittelten Werte sind in Tabelle 18 wiedergegeben.

Tabelle 18: Aus Röntgendiffraktogrammen ermittelte Reflexbreiten (FWHM) von LiF und kfz -Co in Co/LiF/C Nanokompositen. (*Die Breiten der Co (200)-Reflexe von Co/LiF/C-50K-0,5h-M sowie Co/LiF/C-50K-0,5h-BM wurden aufgrund der starken Verbreiterung abgeschätzt).

Probenbezeichnung	LiF (111)	Co (200)
Co/LiF/C-50K-6h-BM	0,16	0,51
Co/LiF/C-50K-2h-BM	0,14	0,52
Co/LiF/C-2K-2h-BM	0,14	0,26
Co/LiF/C-50K-0,5h-M	0,18	> 1*
Co/LiF/C-50K-0,5h-BM	0,20	> 1*

Die Reflexbreite von LiF ist in Co/LiF/C-50K-0,5h-BM mit $0,2^\circ$ größer als in Co/LiF/C-50K-2h-BM ($0,14^\circ$) und Co/LiF/C-50K-6h-BM ($0,16^\circ$), jedoch gleich groß wie die in Co/LiF/C-2K-2h-BM. Dies zeigt, dass Kristallitwachstum/Reduktion von Mikrospannungen

von LiF vor allem in den ersten zwei Stunden des Pyrolyseprozesses auftritt und diese Vorgänge unabhängig von der Heizrate sind. Das Homogenisieren der Cobaltocen/LiF-Mischung vor der Pyrolyse führt zu einer leichten Reduktion der Reflexbreite von LiF in Co/LiF/C-50K-0,5h-BM gegenüber Co/LiF/C-50K-0,5h-M. Eine Analyse des (111)-Reflexes von LiF in den Röntgendiffraktogrammen der Cobaltocen/LiF-Mischung vor und nach dem Homogenisieren ergab eine im Rahmen der Messgenauigkeit unveränderte Reflexbreite von $0,38^\circ$. Daraus kann geschlossen werden, dass keine weitere Kristallitgrößenreduktion des LiF bei diesem Prozessschritt stattgefunden hat. Daher kann das leicht reduzierte Kristallitwachstum während der Pyrolyse auf eine bessere Vermischung der Ausgangsstoffe vor der Pyrolyse zurückgeführt werden.

In Bezug auf die Pyrolysezeit lässt sich ein ähnlicher Trend wie bei der LiF-Phase bei den Reflexbreiten der Cobaltphase beobachten. Diese nimmt in den ersten 2 h der Pyrolyse von $1,2^\circ$ auf $0,52^\circ$ ab und ändert sich bis zu einer Pyrolysezeit von 6 h praktisch nicht mehr. Die Heizrate hat ebenfalls einen starken Einfluss auf die Reflexbreite der Cobaltphase. So wird bei einer Reduktion der Heizrate auf 2 K/min eine Reflexbreite von $0,26^\circ$ beobachtet, die nur halb so groß wie die von Co/LiF/C-50K-2h-BM ist. Bei Vernachlässigung von Mikrospannungseffekten auf die Reflexverbreiterung kann daraus geschlossen werden, dass hohe Aufheizraten sowie kurze Pyrolysezeiten die Ausbildung von kleineren Cobalt Kristalliten begünstigt.

Um den Einfluss der Pyrolysedauer auf die Kohlenstoffstruktur der Nanokomposite zu untersuchen, wurden diese mittels Ramanspektroskopie analysiert. In Abbildung 72 werden die Ramanspektren von Co/LiF/C-50K-6h-BM, Co/LiF/C-50K-2h-BM sowie Co/LiF/C-50K-0,5h-BM miteinander verglichen. Die Nanokomposite weisen sehr ähnliche Ramanspektren auf und zeigen die I-, D-, G- beziehungsweise D'-Banden einer defektbehafteten Graphitstruktur. Es lässt sich eine leichte Abnahme der FWHM der D Bande mit zunehmender Pyrolysetemperatur beobachten, was auf eine Reduktion der Defektdichte in der Kohlenstoffstruktur bei längerer Pyrolysezeit hinweist. Das Ramanspektrum von Co/LiF/C-50K-2h-BM zeigt keine signifikanten Unterschiede gegenüber dem bei Co/LiF/C-700 beobachteten (vgl. Abbildung 59). Daraus lässt sich schließen, dass die bei Co/LiF/C-700 niedrigere Heizrate von 5 K/min sowie die bei Co/LiF/C-50K-2h-BM durchgeführte Homogenisierung der Cobaltocen/LiF-Mischung die Graphitisierung der Kohlenstoffstruktur nicht oder nur in geringem Umfang beeinflusst.

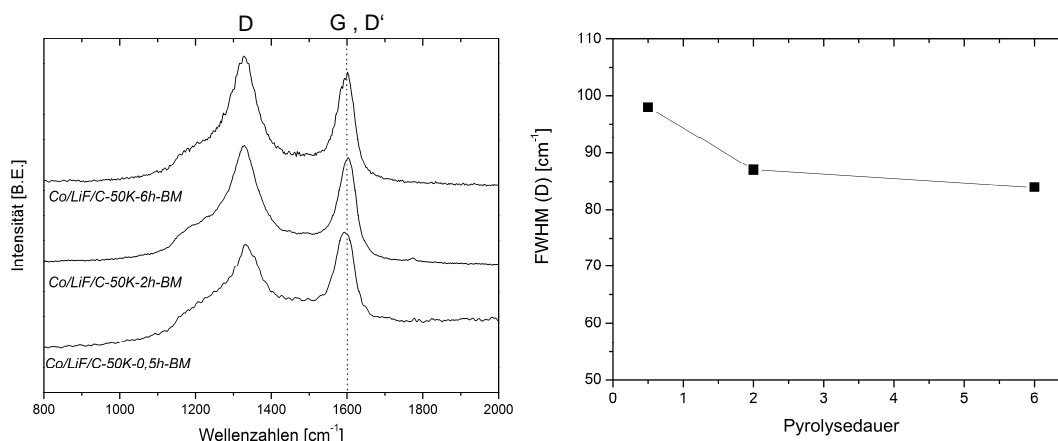


Abbildung 72: Ramanspektren der Nanokomposite Co/LiF/C-50K-6h-BM, Co/LiF/C-50K-2h-BM sowie Co/LiF/C-50K-0,5h-BM mit Kennzeichnung der Position der G- beziehungsweise D'-Moden durch eine gepunktete Linie (links) sowie Halbwertsbreite der D-Moden in Abhängigkeit von der Pyrolysedauer (rechts).

Die Morphologie von Co/LiF/C-50K-0,5h-BM und Co/LiF/C-50K-2h-BM wurden mittels REM, sowie letztere Probe zusätzlich mittels HRTEM und HAADF-STEM, charakterisiert. In diesen Analysen waren keine signifikanten Unterschiede in der Morphologie der Proben untereinander, sowie gegenüber dem ohne den Homogenisierungsschritt hergestellten Nanokomposit Co/LiF/C-700, feststellbar. Dies schließt jedoch nicht aus, dass die Dispersion der Phasen Co und LiF oder die elektrische Kontaktierung dieser Phasen durch C in den Nanokompositen unterschiedlich ist und dadurch die elektrochemische Reaktivität beeinflusst wird.

Um die Einflüsse der Prozessparameter auf die elektrochemischen Eigenschaften der Nanokomposite zu untersuchen, wurden galvanostatische Batterietests gegenüber Lithium in einem Spannungsbereich von 1-4,6 V und einer Rate von C/20 durchgeführt. Abbildung 73 a) zeigt die Entladekapazitäten des ersten Zyklus in Abhängigkeit von der Pyrolysedauer sowie den Einfluss der Homogenisierung der Cobaltocen/LiF-Mischung in der Kugelmühle. Durch die Homogenisierung steigt die Kapazität im ersten Zyklus von 146 auf 217 mAh/g an. Da die Reflexbreiten in den Röntgendiffraktogrammen und die damit assoziierten Kristallitgrößen von Co und LiF der beiden Probe sehr ähnlich sind, beruht der Unterschied vermutlich auf einer besseren Vermischung und dadurch verbesserten Reaktion der beiden Phasen. Die Pyrolysedauer wirkt sich ebenfalls auf die Kapazität der Nanokomposite aus. Es zeigt sich ein Anstieg der Kapazität von 100 mAh/g auf 220 mAh/g im ersten Zyklus bei Verkürzung der Pyrolysezeit von 6 h auf 0,5 h. Dies korreliert mit den in den XRD-Untersuchungen gefundenen geringeren Kristallitgrößen der Co- beziehungsweise LiF-Phase bei kürzerer Pyrolysedauer. Abbildung 73 b) zeigt die spezifische Entladekapazität im ersten Zyklus in Abhängigkeit von der verwendeten

Heizrate. Die Entladekapazität von Co/LiF/C-2K-2h-BM beträgt im ersten Zyklus 104 mAh/g. Mit Anstieg der Heizraten steigt die Entladekapazität der Nanokomposite bis auf 155 mAh/g bei Co/LiF/C-50K-2h-BM an. Da in den Röntgendiffraktogrammen dieser Materialien vergleichbare Reflexbreiten bei der LiF-Phase, jedoch größere bei der k/z -Phase des Co beobachtet wurden, kann dieser Effekt im Wesentlichen auf die Kristallitgröße der Co-Partikel zurückgeführt werden.

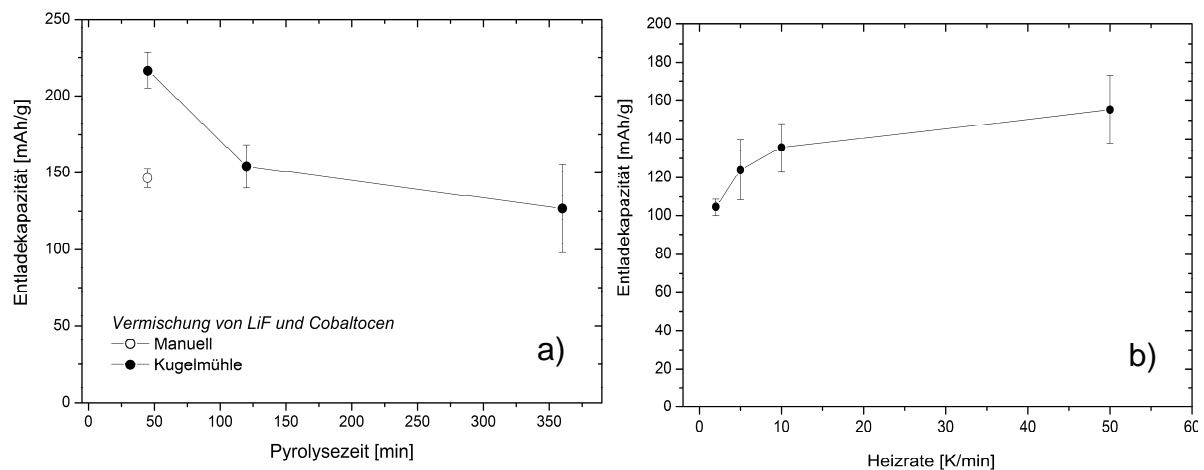


Abbildung 73: a) Einfluss der Pyrolysezeit sowie des Homogenisierens der Cobaltocen/LiF-Mischung auf die Entladekapazität von Co/LiF/C Nanokompositen im ersten Zyklus (Heizrate 50 K/min). b) Einfluss der Heizrate auf die Entladekapazität von Co/LiF/C Nanokompositen im ersten Zyklus (Pyrolysezeit 2 h).

Die Lade-/Entladekurven von Co/LiF/C-50K-0,5h-M, Co/LiF/C-50K-0,5h-BM und Co/LiF/C-50K-6h-BM werden in Abbildung 74 miteinander verglichen. Das Plateau im Ladeprozess bei 3,2 V ist bei Co/LiF/C-50K-6h-BM stärker ausgeprägt als bei den anderen Materialien, außerdem tritt bei dieser Probe die größte irreversible Kapazität während des ersten Zyklus auf. Diese Korrelation ist in Übereinstimmung mit der Assoziation dieses Plateaus mit einer irreversiblen Reaktion (siehe S.133). Bis auf abweichende Kapazitäten und den erwähnten Prozess bei 3,2 V zeigen sich keine Unterschiede in den hier gezeigten Potentialverläufen untereinander, sowie gegenüber den in den vorigen Abschnitten untersuchten, bei 700 °C synthetisierten Co/LiF/C Nanokompositen (vgl. Abbildung 69). Die ähnliche Form der Lade-/Entladekurven suggeriert, dass die gleichen elektrochemischen Reaktionen in den Nanokompositen ablaufen und die Unterschiede in den Kapazitäten durch abweichende Anteile an elektrochemisch aktivem Co und LiF an der Gesamtmenge des Aktivmaterials bedingt sind. Die Hysterese zwischen Lade- und Entladespannung von Co/LiF/C-50K-2h-BM im zweiten Zyklus beträgt $1,42 \pm 0,08$ V. Es zeigte sich keine über die Schwankungsbreite der Messwerte hinausgehende Abhängigkeit der Hysterese von den Synthesebedingungen.

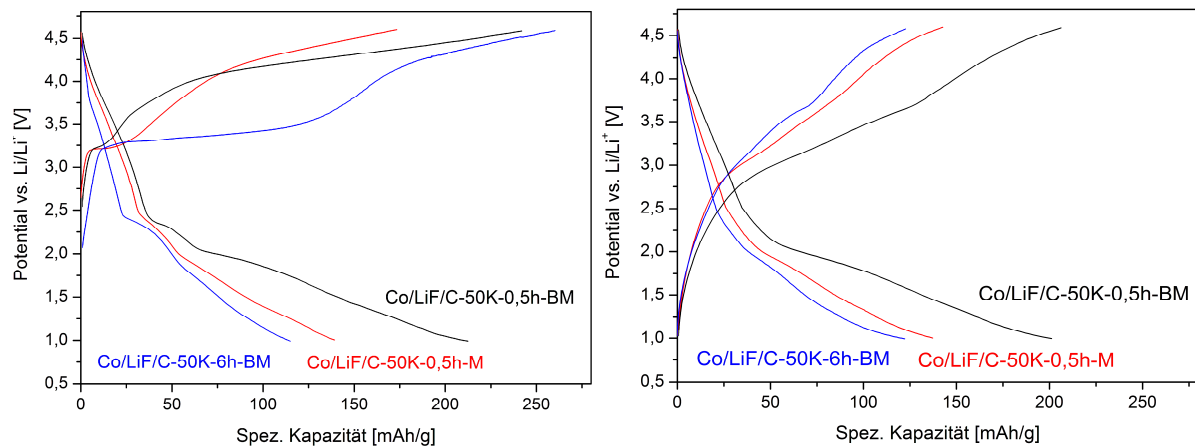


Abbildung 74: Potentialkurven von Co/LiF/C-50K-0,5h-BM, Co/LiF/C-50K-0,5h-M sowie des Co/LiF/C-6h-BM Nanokomposits im ersten Zyklus (links) sowie zweiten Zyklus (rechts) bei einer Rate von C/20.

Weiterhin wurde die Zyklenstabilität der Proben untersucht. In Abbildung 74 werden die Entladekapazitäten von Co/LiF/C-50K-0,5h-M, Co/LiF/C-50K-0,5h-BM, Co/LiF/C-2K-2h-BM sowie Co/LiF/C-50K-6h-BM miteinander verglichen. Bei den Materialien wird, wie bei den in den vorigen Abschnitten untersuchten Co/LiF/C-Nanokompositen, nach einem anfänglichen Rückgang der Kapazität das Durchlaufen eines Maximalwerts beobachtet.

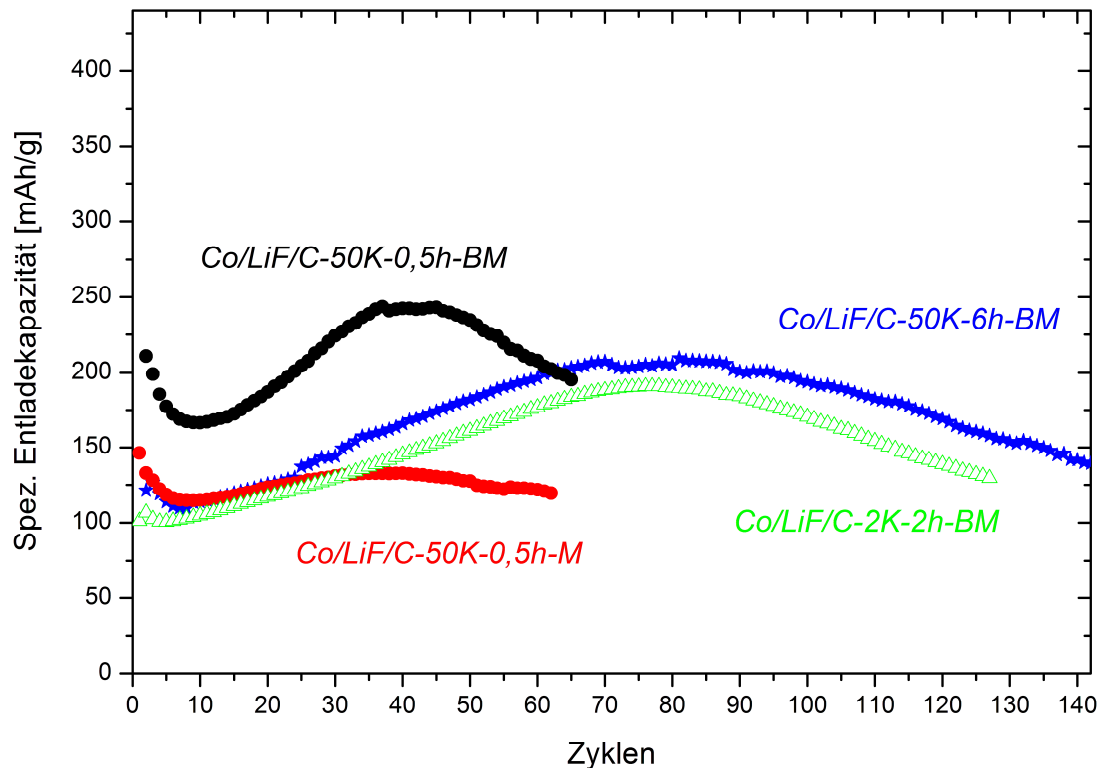


Abbildung 75: Spezifische Kapazität des Co/LiF/C-50K-0,5h-BM, Co/LiF/C-50K-0,5h-M, Co/LiF/C-2K-2h-BM sowie des Co/LiF/C-6h-BM Nanokomposits in Abhängigkeit von der Zyklenzahl (Mittelwerte von 3-5 Zellen, bei Co/LiF/C-2K-2h-BM Kapazität von einer Testzelle). Die Fehler der Messwerte sind im Anhang (Abbildung 108) wiedergegeben.

Es zeigt sich eine starke Abhängigkeit des Zyklieverhaltens von den Pyrolysebedingungen. So ist die Ausprägung des Rückgangs der Kapazität in den ersten Zyklen sowie der Umfang des sich anschließenden Anstiegs und die Zyklenzahl bei der dieser seinen Maximalwert erreicht, unterschiedlich. Bei Co/LiF/C-50K-0,5h-M steigt die Kapazität nach einem anfänglichen Abfall während 40 Zyklen bis auf 133 mAh/g an, während die Kapazität von Co/LiF/C-0,5-BM bis auf 243 mAh/g im 44. Zyklus ansteigt. Bei Co/LiF/C-50K-6h-BM und Co/LiF/C-2K-2h-BM tritt das Maximum der Kapazität von 210 beziehungsweise 191 mAh/g erst nach etwa 80 Zyklen auf. Co/LiF/C-50K-6h-BM zeigt einen stärker ausgeprägten Kapazitätsanstieg als Co/LiF/C-50K-0,5h-M, obwohl letztere Probe im ersten Zyklus eine etwas höhere Kapazität hat. Dies bestätigt die Beobachtung, dass sich die Unterschiede in der Ausprägung des Kapazitätsanstiegs nicht allein auf die Reaktivität der LiF-Phase mit Co zurückführen lassen (vgl. S.122). Der unterschiedlich hohe Anstieg muss daher weitere Ursachen haben. Die Röntgendiffraktogramme der Nanokomposite deuten auf einen unterschiedlichen WC-Gehalt in den Proben hin, was einen Einfluss von WC-Verunreinigungen auf diesen Prozess nahelegt. Dies kann jedoch ausgeschlossen werden, da auch bei einem Co/LiF/C Nanokomposit, bei dem das LiF mit Si_3N_4 Kugeln vermahlen wurde, ein sehr ähnliches Zyklieverhalten beobachtet wurde (siehe Anhang, Abbildung 110). Bei den Nanokompositen, die bei längerer Pyrolysezeit und niedrigerer Heizrate synthetisiert wurden (Co/LiF/C-50K-6h-BM beziehungsweise Co/LiF/C-2K-2h-BM), tritt das Kapazitätsmaximum, verglichen mit Co/LiF/C-50K-0,5h-BM, verzögert auf. Die Analyse mittels XRD und Raman zeigt, dass bei Co/LiF/C-50K-0,5h-BM die Graphitisierung der Kohlenstoffmatrix weniger stark ausgeprägt ist, und die Kristallitgröße der LiF- und Co-Phase geringer ist. Dies deutet darauf hin, dass das Zyklieverhalten von Unterschieden in der Morphologie der Proben bestimmt wird.

Um zu überprüfen, wie stark das Zyklieverhalten sowie die Kapazität der Co/LiF/C Nanokomposite durch morphologische Einflüsse beeinflusst sind, wurde ein Co/LiF/C Nanokomposit nach der Synthese für 10 min kugelmahlen. Das durch Kugelmahlen erhaltene Nanokomposit wird im Folgenden mit Co/LiF/C-KM bezeichnet. Bei einem Batterietest im Spannungsbereich 1-4,8 V wurde bei Co/LiF/C-KM eine Steigerung der anfänglichen Entladekapazität von 181 auf 310 mAh/g beobachtet. Allerdings führte das Kugelmahlen auch zu einer drastischen Reduktion der Zyklenstabilität (siehe Anhang, Abbildung 110). Das Zyklieverhalten von Co/LiF/C-KM nähert sich damit dem der CoF_2/C Nanokomposite an (vgl. Abbildung 49 und 53). Wie in einer REM- und XRD-Analyse der beiden Nanokomposite bestätigt wurde, führt das Kugelmahlen zu einer Reduktion von Partikel- beziehungsweise Kristallitgrößen der Co-, LiF- und C-Phase. Darüber hinaus wurde vermutlich die Dispersion der

Phasen Co und LiF verbessert sowie eventuell in Graphitschichten verkapseltes Co oder LiF durch das Kugelmahlen freigesetzt und damit elektrochemisch aktiviert. Dies erklärt die Steigerung der Reaktivität des Co/LiF/C Nanokomposits durch das Kugelmahlen und zeigt, dass die Zyklenstabilität der Co/LiF/C Nanokomposite auf die durch den Pyrolyseprozess erhaltene Morphologie des Aktivmaterials und seiner leitfähigen Umgebung zurückgeführt werden kann.

5.2.4.1.4 Untersuchung der elektrochemischen Reaktion von Co/LiF/C Nanokompositen mit Lithium

Um die elektrochemischen Prozesse detaillierter zu untersuchen, wurden Cyclovoltammogramme des Nanokomposits Co/LiF/C-50K-0,5h-BM bei einer Vorschubgeschwindigkeit von $50 \mu\text{V/s}$ in unterschiedlichen Spannungsbereichen (1-3,8 V bzw. 1-4,6 V) gemessen; diese sind in Abbildung 76 gezeigt. Im ersten Zyklus wird eine Oxidationsreaktion bei 3,2 V beobachtet sowie ab etwa 4 V eine Oxidationsreaktion mit einem bei 4,6 V noch nicht erreichten Maximum des Ladungsflusses. Die oxidativen Prozesse bei hohen Potentialen gegenüber Li/Li^+ können sowohl durch CoF_2 -Bildung jedoch auch durch Zersetzungsreaktionen des Elektrolyten bedingt sein. Da nur bei Zyklisierung bis 4,6 V eine Reduktionsreaktion bei 1,9 V auftritt kann geschlossen werden, dass diese eine Reduktion von oberhalb 3,8 V gebildeter Reaktionsprodukte darstellt. Die geringe kathodische Aktivität bei Zyklisierung bis 3,8 V deutet darauf hin, dass die Oxidationsreaktion bei 3,2 V einen irreversiblen Prozess darstellt. Letztere Beobachtung erklärt die Korrelation der Ausprägung des Plateaus bei 3,2 V mit der im ersten Zyklus beobachteten irreversiblen Kapazität bei den Co/LiF/C-T sowie den in diesem Abschnitt untersuchten Co/LiF/C-*r-t-V* Nanokompositen (vgl. S. 119 bzw. S. 130).

Im zweiten Durchlauf der Zyklisierung zwischen 1 und 4,6 V wird im Cyclovoltammogramm eine Oxidationsreaktion in einem Bereich zwischen 3 und 4 V sowie ein Reduktionsprozess bei 1,7 V beobachtet. Diese Potentiale stimmen mit denen der Konversionsreaktion von CoF_2 mit Lithium, welche beim CoF_2/C Nanokomposit im Cyclovoltammogramm ab dem zweiten Zyklus beobachtet wurden, überein (vgl. Abbildung 47).

Die höhere Lage des Oxidationsprozess ab 3,5 V im ersten Zyklus kann durch die beim ersten Ablauf der Konversionsreaktion stärker ausgeprägten kinetischen Hemmungen erklärt werden. Sowohl in den CoF_2/C als auch den Co/LiF/C Nanokompositen ist der erste Ablauf der

Konversionsreaktion also mit einer verstärkten Ausprägung von Überspannungen verbunden, wobei diese, aufgrund der gegensätzlichen Reaktionsrichtungen, bei CoF_2/C zu einer Verminderung und bei $\text{Co}/\text{LiF}/\text{C}$ zu einer Erhöhung des Reaktionspotential gegenüber der EMK führen (vgl. Abschnitt 5.2.1).

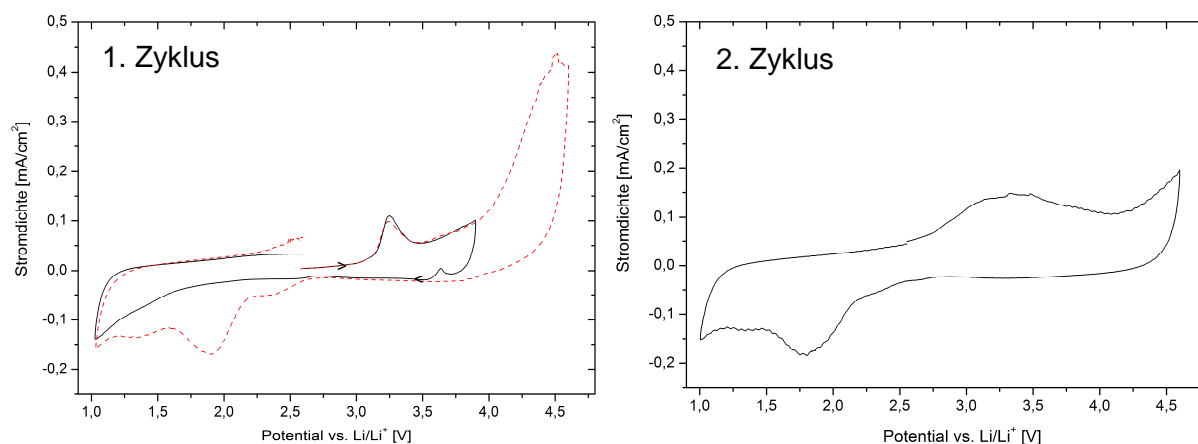


Abbildung 76: Cyclovoltammogramme des $\text{Co}/\text{LiF}/\text{C}$ -50K-0,5-BM Nanokomposits im Spannungsbereich 1-4,6 V und 1-3,8 V bei einer Vorschubgeschwindigkeit von $50 \mu\text{V/s}$.

Die irreversible Reaktion bei 3,2 V wurde nur in den $\text{Co}/\text{LiF}/\text{C}$ Nanokompositen, jedoch nicht in den CoF_2/C oder $\text{CoF}_2/\text{LiF}/\text{C}$ Nanokompositen beobachtet. Dies legt eine Reaktivität des pyrolytisch synthetisierten Cobalts oder Kohlenstoffs mit dem Elektrolyten nahe. Um zu untersuchen, ob eine Reaktivität von Cobaltnanopartikeln beziehungsweise der Kohlenstoffmatrix mit dem Elektrolyten besteht, wurde ein Co/C Nanokomposit synthetisiert. Dazu wurde Cobaltocen bei identischen Bedingungen wie $\text{Co}/\text{LiF}/\text{C}$ -50K-0,5h-M pyrolysiert. Wie in der REM-Aufnahme in Abbildung 77 zu erkennen ist, weist das Co/C Nanokomposit eine ähnliche Morphologie wie die $\text{Co}/\text{LiF}/\text{C}$ Nanokomposite auf. Das Co/C Nanokomposit wurde bei den gleichen Bedingungen wie die $\text{Co}/\text{LiF}/\text{C}$ Nanokomposite galvanostatisch gegenüber Li bei einer Rate von C/20 im Spannungsbereich 1-4,6 V zyklert. Die Lade-/Entladekurven des Co/C Nanokomposits sind in Abbildung 77 gezeigt. Im ersten Ladevorgang wird bei dem Co/C Nanokomposit ein Spannungsplateau bei 3,2 V beobachtet, welches zu einer der Kapazität von 30 mAh/g führt. Dies entspricht in etwa der Kapazität, die bei $\text{Co}/\text{LiF}/\text{C}$ -50K-0,5h-M während des Durchlaufens dieses Plateaus im galvanostatischen Batterietest beobachtet wird. Dies zeigt, dass LiF nicht an dem irreversiblen Prozess beteiligt ist, sondern eine Nebenreaktion von Co oder C mit dem Elektrolyten dafür verantwortlich ist. In den folgenden Zyklen zeigt das Co/C Nanokomposit nur eine Kapazität von etwa 10 mAh/g, was zeigt, dass nach dem ersten Zyklus keine ausgeprägten Nebenreaktionen auftreten. Vermutlich kann die Kapazität des Co/C Nanokomposits ab dem zweiten Zyklus auf kapazitive Prozesse zurückgeführt werden, welche

bei Kohlenstoffen mit hoher Oberfläche in dem verwendeten Elektrolyt beobachtet werden [246].

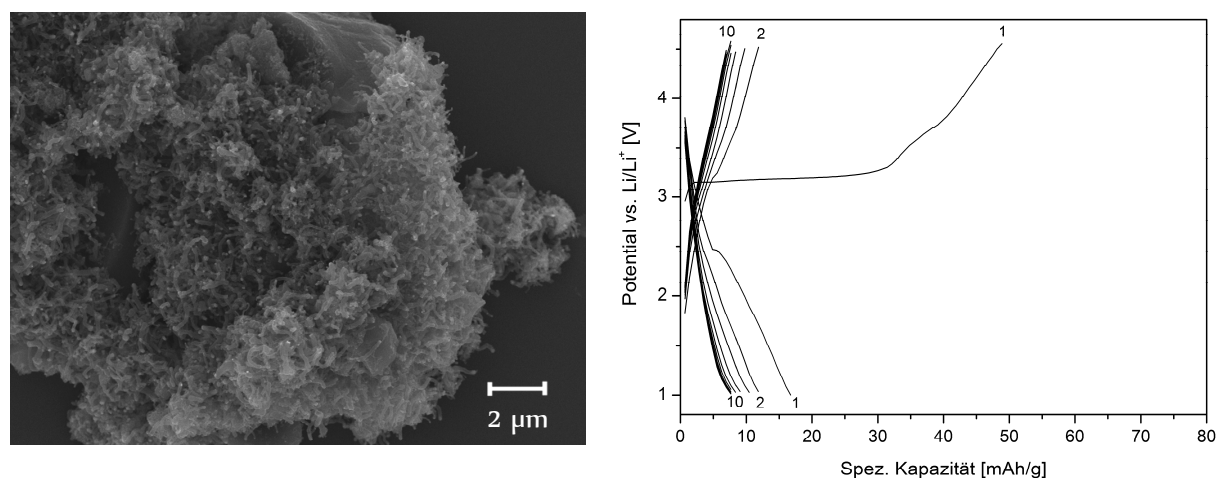


Abbildung 77: REM-Aufnahme (links) und Lade-/Entladekurven des Co/C Nanokomposits bei einem galvanostatischen Batterietest mit einer Stromdichte von 14 mA/g (rechts).

Bei den Co/LiF/C Nanokompositen wurde beobachtet, dass die Coulomb'sche Effizienz sowie die Zyklenstabilität bei Erhöhung der Ladeschlussspannung auf 4,8 oder 5,1 V stark reduziert wird (siehe Anhang, Abbildung 111). Dies deutet auf irreversible Nebenreaktionen mit dem Elektrolyten bei Spannungen höher als 4,6 V vs. Li/Li⁺ hin. Bedingt durch die mangelnde Stabilität des Elektrolyten war daher keine Zyklierung der Co/LiF/C Nanokomposite bis zu Spannungen, bei denen CoF₃ Bildung erwartet werden kann (> 5 V vs. Li/Li⁺), möglich.

Um zu untersuchen, welche Phasen bei der elektrochemischen Reaktion der Co/LiF/C Nanokomposite mit Lithium gebildet werden, wurden TEM und XRD Untersuchungen durchgeführt. Dazu wurde das Co/LiF/C-2K-2h-BM Nanokomposit galvanostatisch bei einem Strom von C/100 geladen und das Elektrodenmaterial mittels XRD und TEM charakterisiert. Zusätzlich wurde das Material bei einer Rate von C/20 für 50 Zyklen zwischen 1 und 4,6 V zyklisiert und anschließend mittels XRD charakterisiert. In Abbildung 78 wird das Röntgendiffraktogramm des Co/LiF/C Nanokomposits mit dem des geladenen Elektrodenmaterials verglichen. Im Röntgendiffraktogramm des geladenen Elektrodenmaterials ist die relative Intensität der Reflexe der α -Cobaltphase deutlich reduziert. Es werden auch LiF-Reflexe mit vergleichsweise hoher Intensität im geladenen Elektrodenmaterial detektiert, was dadurch erklärt werden kann, dass das molare Verhältnis von Co zu LiF im Nanokomposit 1:3 beträgt und daher bei CoF₂-Bildung LiF im Überschuss vorliegt. Das Vorliegen der Co- (und LiF-) Phase im geladenen Material deutet auf eine unvollständige Reaktion beim Laden hin, was

erklärt, weshalb die gemessene Kapazität niedriger als die theoretische Kapazität einer Konversionsreaktion zu CoF_2 (554 mAh/g) ist. Es lassen sich im geladenen Material keine neu gebildeten kristallinen Phasen mittels XRD nachweisen. Dies legt die Vermutung nahe, dass eine amorphe Phase beim Laden gebildet wird. Um dies zu überprüfen, wurde das geladene Elektrodenmaterial für 4 h bei 350 °C unter Argonatmosphäre getempert. Von dem Material wurde ein Röntgendiffraktogramm erstellt, welches in Abbildung 78 mit dem des geladenen Elektrodenmaterials vor dem Tempervorgang verglichen wird. Während die Reflexe des LiF, Co, und Graphits unverändert bleiben, sind nach dem Tempervorgang Reflexe von CoF_2 (PDF 00-033-0417) nachweisbar. Daraus kann geschlossen werden, dass während des Ladevorgangs eine röntgenamorphe CoF_2 -Phase gebildet wird, welche durch das Tempern in eine kohärent streuende Phase überführt wurde.

Der Vergleich der Röntgendiffraktogramme des Elektrodenmaterials nach einem Ladevorgang und nach 50 Zyklen zeigt, dass auch während der Zyklierung keine neuen kristallinen Phasen gebildet werden. Es zeigt sich, dass die Reflexe von LiF und $\alpha\text{-Co}$ im 50. Zyklus deutlich gegenüber denen des Nanokomposits sowie des geladenen Zustands verbreitert sind. Die FWHM des (111)-Reflexes von LiF beträgt 0,16° im Nanokomposit und 0,29° nach dem 50. Zyklus. Daraus lässt sich, bei Vernachlässigung von Eigenspannungseffekten, nach der Scherrerformel eine Reduktion der mittleren Kristallitgröße um etwa 45% abschätzen. Der Anstieg der Reflexbreite während der Zyklierung deutet auf die für Konversionsreaktionen typische Ausbildung eines nanoskaligen M/LiF-Gefüges hin.

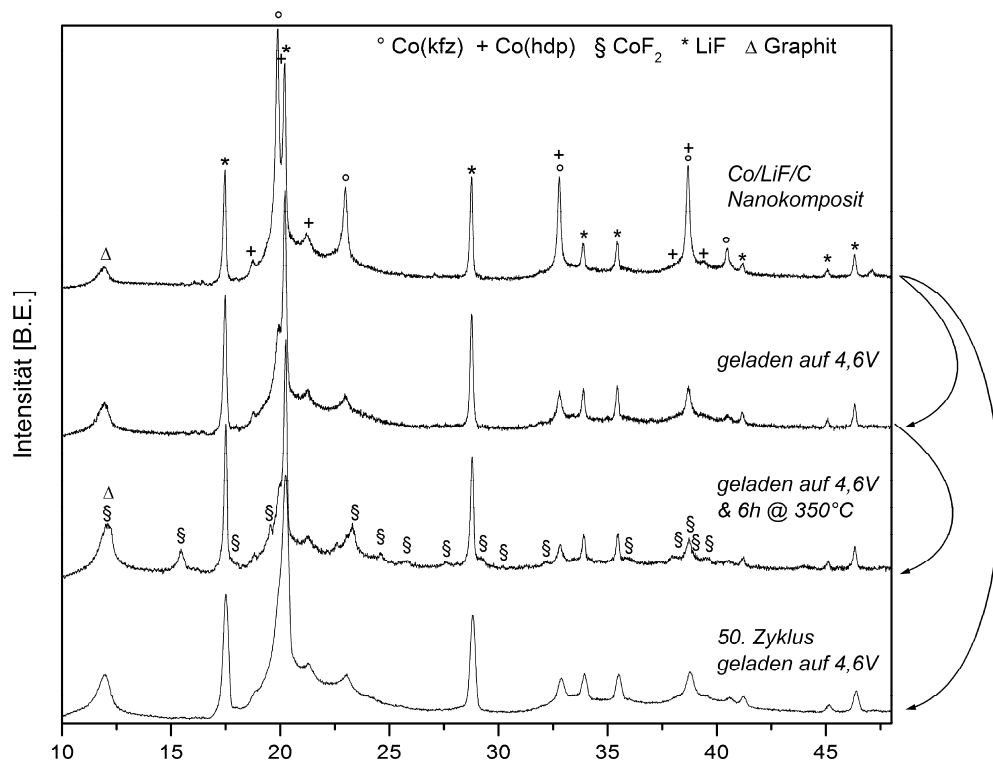


Abbildung 78: Röntgendiffraktogramm des Co/LiF/C Nanokomposits, des auf 4,6 V geladenen Elektrodenmaterials, des getemperten Elektrodenmaterials sowie des 50. Zyklus, zwischen 1 und 4,6 V, bei einer Rate von C/20, zyklisierten Elektrodenmaterials (von oben nach unten). Die Unterschiede im Signal zu Hintergrund Verhältnis sind durch unterschiedliche Messzeiten bedingt.

Um die während des Ladevorgangs gebildeten Phasen genauer zu analysieren, wurde ein mit einer Rate von C/100 auf 4,8 V geladenes Elektrodenmaterial (Co/LiF/C-50K-2h-BM) mittels TEM untersucht. Es wurden in der im Vergleich zum ungeladenen Zustand unveränderten Kohlenstoffmatrix Co- und LiF-Nanopartikel gefunden, was sich mit der Beobachtung einer unvollständigen Reaktion in der XRD-Analyse deckt. Abbildung 79 zeigt einen kristallinen Bereich auf der Oberfläche eines Cobalt-Partikels, dessen Gitterkonstanten, welche durch FFT bestimmt wurden, sehr gut mit denen von CoF₂ übereinstimmen.

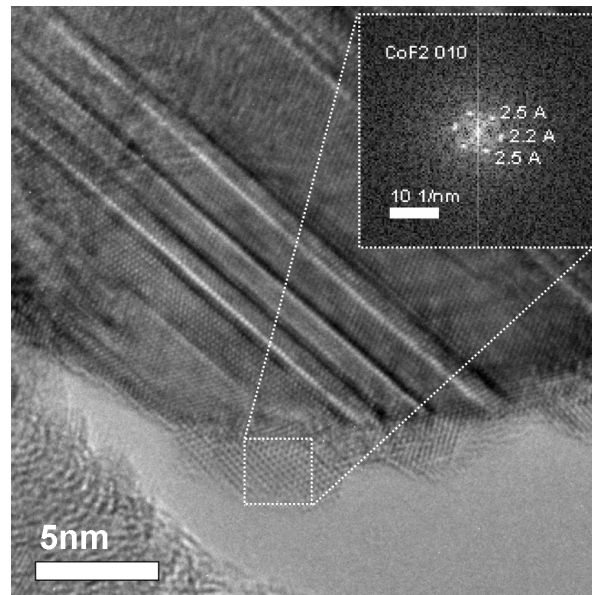


Abbildung 79: HRTEM-Aufnahme der Co/LiF/C-Elektrode im geladenen Zustand, welche die CoF_2 -Bildung auf der Oberseite eines verzwilligten Co-Partikels zeigt. Der Einsatz zeigt die FFT des ausgewählten Bereichs, welcher gut mit CoF_2 in (010) Richtung übereinstimmt.

Weiterhin wurde das Co/LiF/C-Elektrodenmaterial (im geladenen Zustand) nach 8,5 und 32,5 Zyklen bei einer Rate von C/20 im Spannungsbereich von 1-4,8 V durch TEM untersucht. Die HRTEM-Detailaufnahme des Nanokomposits in Abbildung 80 zeigt eine graphitische Struktur sowie Partikel mit Abmessungen von teilweise unter einem Nanometer. Durch EDX-Analyse dieser Bereiche wurde darin sowohl Cobalt als auch Fluor nachgewiesen. Die sehr geringe Partikelgröße ist in Übereinstimmung mit der Beobachtung einer röntgenamorphen CoF_2 Phase in den Röntgendiffraktogrammen des zyklisierten Elektrodenmaterials (vgl. Abbildung 78). Abbildung 80 b) zeigt eine Gruppierung von Partikeln um ein größeres Cobalt-Partikel in dem Elektrodenmaterial nach 32,5 Zyklen. Eine solche Anordnung von Partikeln wurde an mehreren Stellen des Elektrodenmaterials nach 8,5 und 32,5 Zyklen, jedoch nicht in dem unzyklierten Co/LiF/C Nanokomposit gefunden. Die in vielen Materialien beobachtete Ausbildung von Partikelgrößen unter ~ 3 nm beim Ablauf der Konversionsreaktion [11,47,50,83,237,260] legt die Vermutung nahe, dass die kleinen Partikel sich durch eine Konversionsreaktion an der Oberfläche des zentralen Co-Partikels gebildet haben. Dies ist in Übereinstimmung mit der Ausbildung einer röntgenamorphen Phase sowie der Abnahme der Reflexbreiten von Co und LiF, welche in den Röntgendiffraktogrammen des zyklisierten Elektrodenmaterials beobachtet wurde.

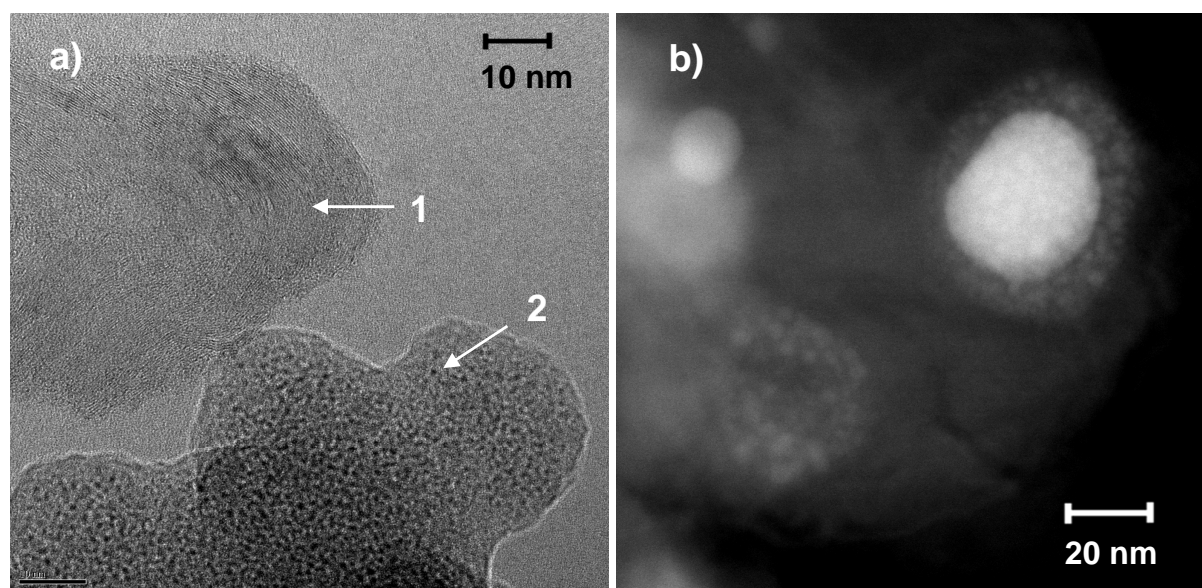


Abbildung 80: a) HRTEM-Aufnahme einer Co/LiF/C Elektrode nach 8,5 Zyklen, welche graphitische Strukturen (Bereich 1) sowie einen Co- und F-haltigen Bereich (2) mit subnanometergroßen Partikeln zeigt. b) HAADF-STEM-Aufnahme einer Co/LiF/C-Elektrode nach 32,5 Zyklen. Darin sind Nanopartikel zu erkennen, die um einen zentralen Co-Partikel angeordnet sind (Zyklierrate C/20, Spannungsbereich 1-4,8 V).

Wie in Abschnitt 5.2.1 gezeigt wurde, scheidet sich auf Li-Anoden die gegenüber (mittels Kugelmahlen hergestellten) CoF_2/C -Kathoden zyklisiert wurden Cobalt ab, was für eine gewisse Löslichkeit von Co-Spezies im Elektrolyten spricht. Um zu überprüfen, ob sich auch auf den gegenüber Co/LiF/C-Elektroden zyklisierten Li-Anoden Co abscheidet, wurden diese nach 50 Zyklen bei einer Rate von C/20 im Spannungsbereich 1-4,6 V mittels EDX untersucht. Das in Abbildung 81 gezeigte EDX Spektrum der Anode zeigt Signale von O, C, F, P und Co. Das Sauerstoffsignal kann teilweise auf eine Oxidation beim Transfer in das REM zurückgeführt werden, aber auch durch die Bildung einer SEI-Schicht bedingt sein, ebenso wie die Signale von C und F. (vgl. Abschnitt 5.2.1). Auf der zyklisierten Anode wird darüber hinaus Co detektiert. Ein EDX-Mapping der zyklisierten Anode (siehe Anhang, Abbildung 112) zeigt, dass das Co-Signal nicht nur lokal sondern auf einer Fläche von 1 mm^2 örtlich homogen auftritt, wodurch eine Verunreinigung der Probe durch Co-haltige Partikel als Ursache für die Detektion des Co-Signals ausgeschlossen werden kann. Aus der Detektion von Co auf der gegen Co/LiF/C-Elektroden zyklisierten Anode kann daher geschlossen werden, dass es bei den Co/LiF/C-Elektroden zu einer Auflösung von Cobalt-Spezies während der Zyklierung kommt.

Das Lösen von Cobaltverbindungen im Elektrolyten sowie die in der Literatur beschriebene Löslichkeit von LiF in den Lösungsmitteln EC und DMC des Elektrolyten [239,261] stellt einen möglichen Faktor dar, welcher das Zyklierverhalten der Co/LiF/C Nanokomposite beeinflusst. So kann Aktivmaterial, welches beispielsweise aufgrund zu hoher

5.2.4.2 Ni/LiF/C Nanokomposite

Durch Pyrolyse von Nickelocen/LiF-Mischungen wurden Ni/LiF/C Nanokomposite hergestellt. Dazu wurde eine Mischung aus Nickelocen (Sigma Aldrich) und kugelmahlenem LiF (LiF-1,6-20 siehe S. 76) im molaren Verhältnis von Ni zu LiF von 1:3 in einer Kugelmühle für 5 h bei einer Drehzahl von $350 \text{ U} \cdot \text{min}^{-1}$ homogenisiert und anschließend bei Temperaturen von 600, 700 und 800 °C für 2 h pyrolysiert. Die Materialien werden im Folgenden mit Ni/LiF/C-T bezeichnet, wobei T die Pyrolysetemperatur angibt.

Wie bei den Co/LiF/C Nanokompositen zeigte sich die Zersetzung des Nickelocens anhand einer Farbänderung des Materials sowie einem Druckaufbau im Reaktor durch die Entwicklung gasförmiger Reaktionsprodukte. Der Kohlenstoffgehalt der Nanokomposite wurde mittels Elementaranalyse bestimmt und betrug 39,4 m.-% bei Ni/LiF/C-600 und Ni/LiF/C-700 und 40 m.-% bei Ni/LiF/C-800. Damit weisen die Nanokomposite einen vergleichbaren Kohlenstoffgehalt wie die Co/LiF/C Nanokomposite auf.

Die Struktur und Zusammensetzung der Ni/LiF/C Nanokomposite wurde mittels XRD analysiert. In Abbildung 84 werden die Röntgendiffraktogramme der Ausgangsmischung mit denen der Nanokomposite verglichen. Es wird in den Röntgendiffraktogrammen eine vollständige Zersetzung des Nickelocens in Nickel und Kohlenstoff beobachtet. Neben den Reflexen von LiF treten Reflexe auf, deren Lagen und relativen Intensitäten mit denen von α -Nickel (PDF 00-004-0850) sowie Graphit (PDF 00-001-0640) übereinstimmen. Mit zunehmender Pyrolysetemperatur wird eine Abnahme der Reflexbreiten von Ni sowie LiF beobachtet, was auf einen höheren Grad an Kristallinität dieser Phasen bei höherer Pyrolysetemperatur schließen lässt. In Ni/LiF/C-700 und Ni/LiF/C-800 treten Reflexe niedriger Intensität bei $36,3^\circ$, $42,2^\circ$ und $61,3^\circ$ auf, die keiner nickelhaltigen, in der PDF-Datenbank verzeichneten Struktur, zugeordnet werden konnten. Vermutlich handelt es sich um eine nicht nickelhaltige Verbindung oder um eine Ni-Verbindung mit bislang unbekannter Struktur.

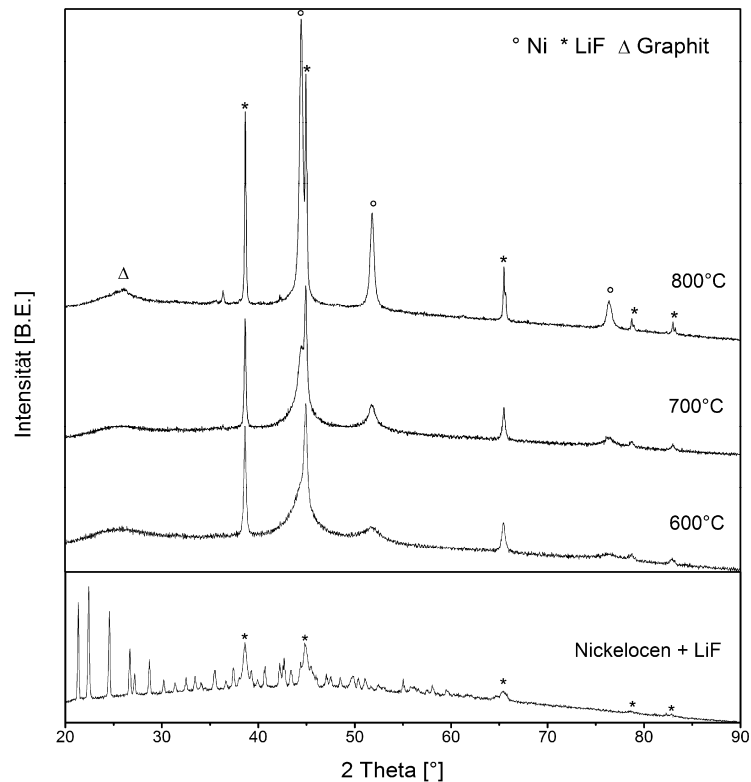


Abbildung 82: Röntgendiffraktogramme (Cu-Strahlung) der Ni/LiF/C Nanokomposite (oben) sowie der Ausgangsmischung von Nickelocen mit LiF vor der Pyrolyse (unten). Die nicht gekennzeichneten Reflexe in der Ausgangsmischung stammen von Nickelocen.

Die Morphologie des Kohlenstoffs wurde durch Ramanspektroskopie charakterisiert. In Abbildung 83 ist das Ramanspektrum von Ni/LiF/C-700 gezeigt. Es werden Schwingungsmoden bei 1200, 1328 sowie 1600 cm^{-1} beobachtet, welche den I-, D-, G- und D'-Moden einer defektbehafteten graphitischen Kohlenstoffstruktur zugeordnet werden können. Das Spektrum ist dem von Co/LiF/C Nanokompositen, die bei gleicher Temperatur pyrolysiert wurden, sehr ähnlich (vgl. Abbildung 59). Daraus lässt sich schließen, dass das Ni/LiF/C-700 Nanokomposit einen ähnlichen Graphitisierungsgrad aufweist.

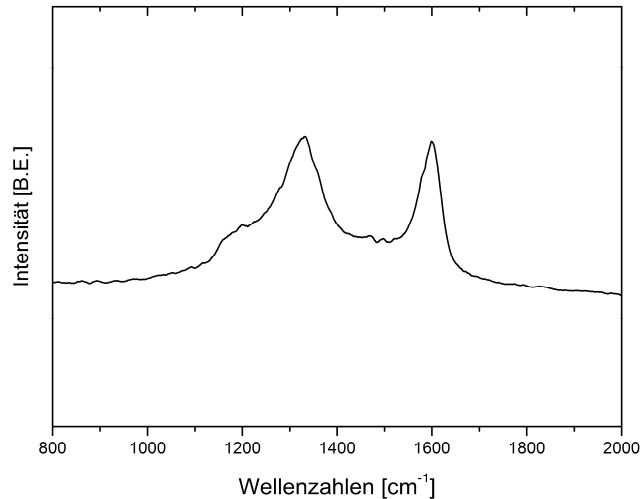


Abbildung 83: Ramanspektrum von Ni/LiF/C-700.

Die Morphologie der Ni/LiF/C Nanokomposite wurde zusätzlich mittels REM analysiert. Ni/LiF/C-600 und -700 weisen eine sehr ähnliche Morphologie auf. Auf den in Abbildung 84 exemplarisch gezeigten REM-Aufnahmen von Ni/LiF/C-700 und Ni/LiF/C-800 ist erkennbar, dass die Nanokomposite aus porösen Agglomeraten mit Abmessungen von 1-30 μm bestehen. Die Analyse mittels EDX (s. Anhang S. 188) ergab, dass die Agglomerate Ni, C und F enthalten. In der Detailaufnahme von Ni/LiF/C-700 ist zu erkennen, dass in den porösen Agglomeraten Partikel mit Größen von etwa 10-100 nm eingelagert sind. In Ni/LiF/C-800 lassen sich ebenfalls Agglomerate mit ähnlichen Abmessungen beobachten, welche zum Teil eine glattere Oberfläche aufweisen. In den Detailaufnahmen sind Ni-Nanopartikel mit Abmessungen von 10-80 nm zu erkennen sowie stellenweise LiF-Partikel mit Abmessungen im Mikrometerbereich. Bei keinem der Ni/LiF/C Nanokomposite wurde die Bildung von CNTs beobachtet.

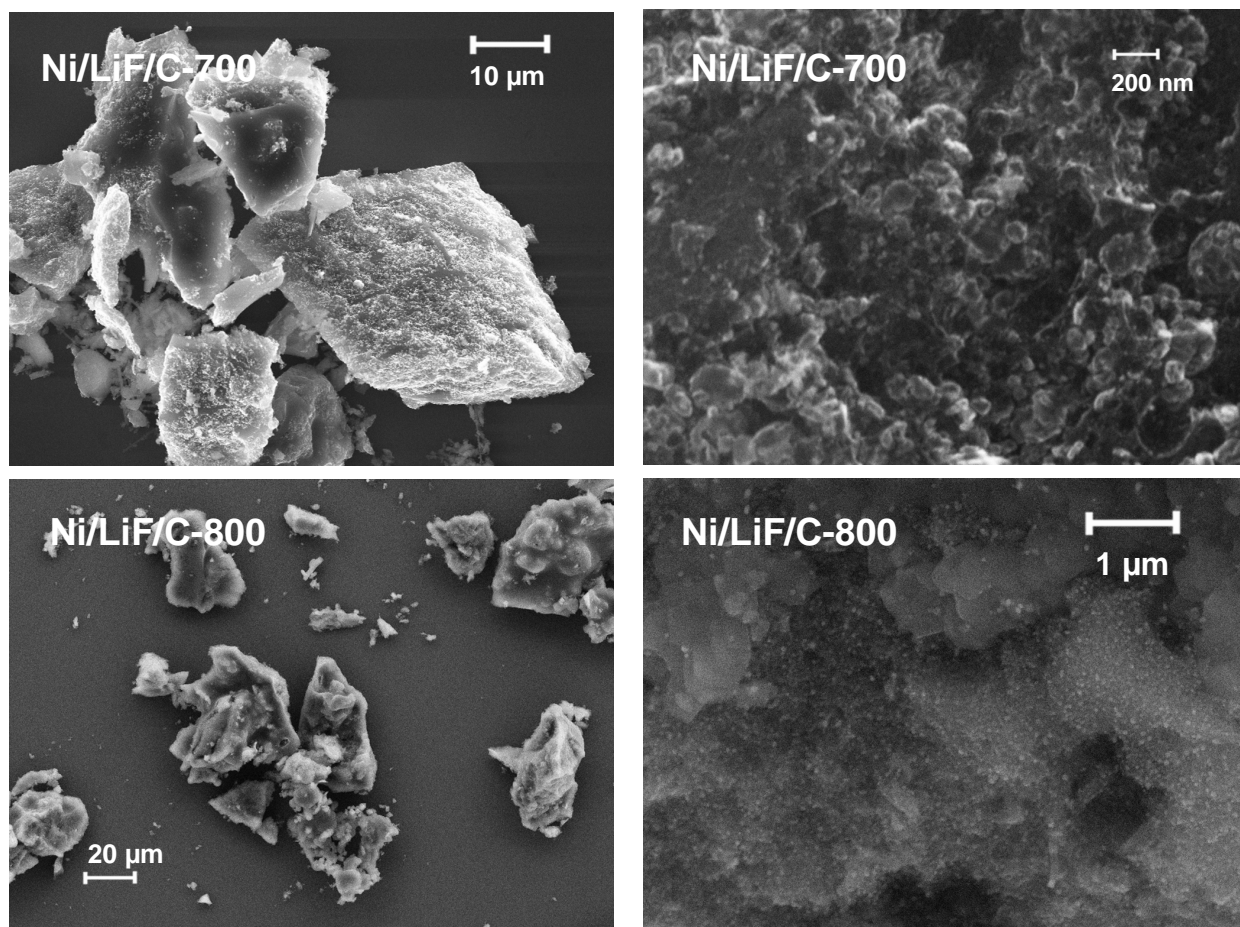


Abbildung 84: REM-Aufnahmen poröser Agglomerate von Ni/LiF/C-700 (oben) und Ni/LiF/C-800 (unten). In den Detailaufnahmen (rechts) ist zu erkennen, dass in die Agglomerate LiF- sowie Ni-Partikel eingelagert sind.

Die Oberfläche und Porosität der Ni/LiF/C Nanokomposite wurde durch N_2 -Physisorptionsmessungen bestimmt. Die nach der BET-Methode ermittelten Oberflächen und das mittels DFT-Modell berechnete Porenvolumen sind in Abbildung 85 dargestellt. Bei Erhöhung der Pyrolysetemperatur von 600 auf 800 °C nimmt die Oberfläche der Nanokomposite von 181 auf 227 m^2/g zu, das Porenvolumen steigt von 0,07 auf 0,13 cm^3/g . Der Anstieg des Gesamtporenvolumens wird hauptsächlich durch eine Zunahme des Anteils von Mesoporen verursacht, allerdings nimmt auch das Mikroporenvolumen bei Anstieg der Pyrolysetemperatur zu. Die Abhängigkeit der BET-Oberfläche der Ni/LiF/C Nanokomposite von der Pyrolysetemperatur ist gegenläufig zu der bei den Co/LiF/C Nanokompositen beobachteten. Die Ursache dafür ist jedoch unbekannt und bedarf weiterer Untersuchungen.

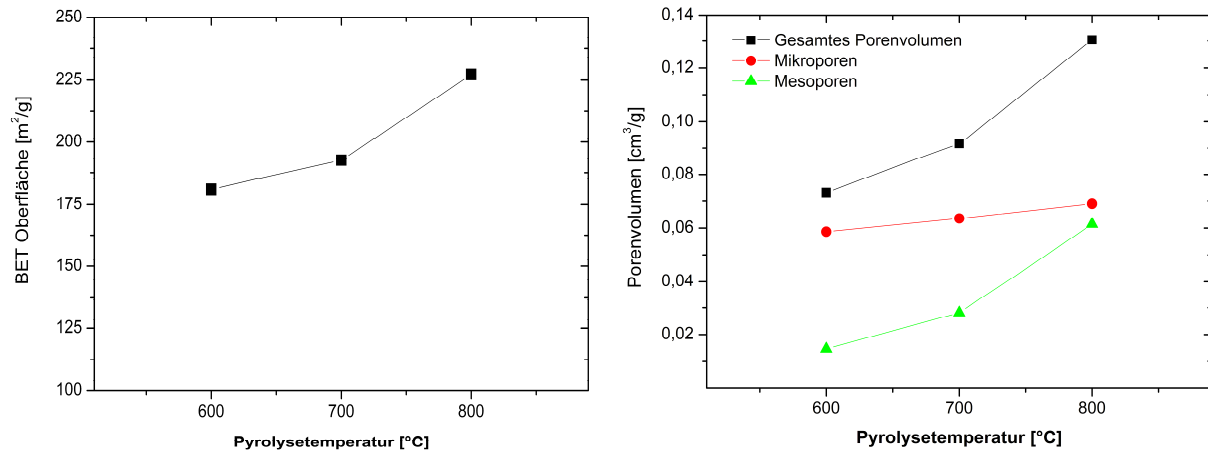


Abbildung 85: Mittels N_2 -Physisorptionsmessungen bestimmte BET-Oberfläche (links) sowie Mikro-Meso- und Gesamtporenvolumen (rechts) der Ni/LiF/C Nanokomposite in Abhängigkeit von der Pyrolysetemperatur.

Die elektrochemischen Eigenschaften der Ni/LiF/C Nanokomposite wurden durch galvanostatische Batterietests gegenüber Li in einem Spannungsbereich von 1-4,6 V bei einer Rate von C/20 untersucht. Abbildung 86 zeigt den Spannungsverlauf im ersten Zyklus sowie die Kapazität in Abhängigkeit von der Zyklenzahl. Bei Ni/LiF/C-800 wird ein Plateau bei 3,3 V beim Laden und ein schwach ausgeprägtes Plateau bei 2,6 V beim Entladen beobachtet, ansonsten sind keine klar erkennbaren Plateaus in den Potentialkurven von Ni/LiF/C-700 und Ni/LiF/C-800 erkennbar. Beim Ladevorgang von Ni/LiF/C-600 wird ein ausgedehntes Spannungsplateau bei 4,4 V beobachtet und eine Steigungsänderung beim Entladen bei etwa 2,6 V. Die Kapazitäten von Ni/LiF/C-600, Ni/LiF/C-700 sowie Ni/LiF/C-800 im ersten Ladevorgang betragen 316, 79 und 75 mAh/g. Bei Ni/LiF/C-600 tritt beim ersten Entladen ein irreversibler Kapazitätsverlust auf; die Entladekapazität beträgt 137 mAh/g. Bei Ni/LiF/C-700 sowie Ni/LiF/C-800 werden dagegen gute Reversibilität und Entladekapazitäten von 80 beziehungsweise 82 mAh/g beobachtet. Die Entladekapazitäten im zwanzigsten Zyklus betragen bei Ni/LiF/C-600, Ni/LiF/C-700 sowie Ni/LiF/C-800 25, 52, bzw. 72 % des im ersten Zyklus gemessenen Wertes, es zeigt sich also ein Anstieg der Zyklenstabilität mit steigender Pyrolysetemperatur.

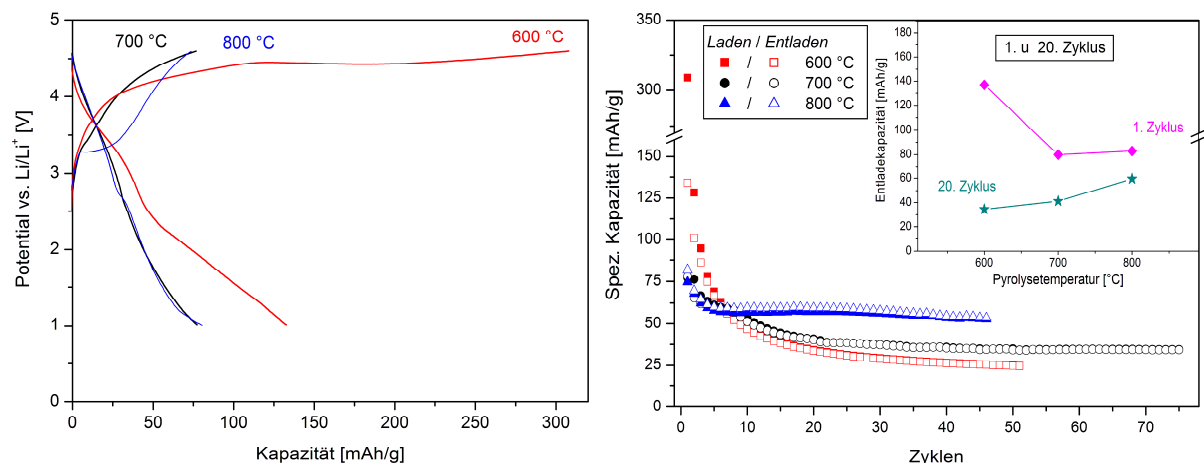


Abbildung 86: Lade- und Entladekurve (links) sowie spezifische Kapazität in Abhängigkeit von der Zyklenzahl der Ni/LiF/C Nanokomposite (rechts; der Einsatz zeigt die Kapazität im ersten und zwanzigsten Zyklus in Abhängigkeit von der Pyrolysetemperatur).

5.2.4.3 Mn/LiF/C Nanokomposit

Analog zu den bereits beschriebenen Systemen wurden Manganocen/LiF-Mischungen pyrolysiert und dadurch Mn/LiF/C Nanokomposite hergestellt. Die Pyrolyse einer Manganocen-LiF Mischung (molares Verhältnis Mn zu LiF von 1:3, Homogenisierung in Kugelmühle wie bei Co/LiF/C-R-*t*-BM, vgl. S. 124) wurde bei 700 °C (Heizrate 5 K/min) für eine Stunde durchgeführt.

Die Zersetzung des Manganocens führte, wie bei den anderen M/LiF/C Nanokompositen, zu einer Farbänderung des Materials sowie einem Druckaufbau im Reaktor durch die Entwicklung gasförmiger Reaktionsprodukte. Der Kohlenstoffgehalt des erhaltenen Produkts, mittels Elementaranalyse bestimmt, betrug 39 m.-%. Die Zusammensetzung und Struktur des Materials wurde mittels XRD untersucht. Abbildung 87 zeigt das Röntgendiffraktogramm des erhaltenen Nanokomposits. In dem Röntgendiffraktogramm des Nanokomposits werden, neben den Reflexen der LiF-Phase, Reflexe von Graphit, (PDF 00-001-0640), Mn_7C_3 (PDF 01-075-1498) und Mn (PDF 00-032-0637) nachgewiesen. Die Zersetzung des Manganocens führt also zur Bildung von Graphit und Mangan, im Gegensatz zu der Pyrolyse von Nickelocen und Cobaltocen wird jedoch zusätzlich Carbidbildung beobachtet.

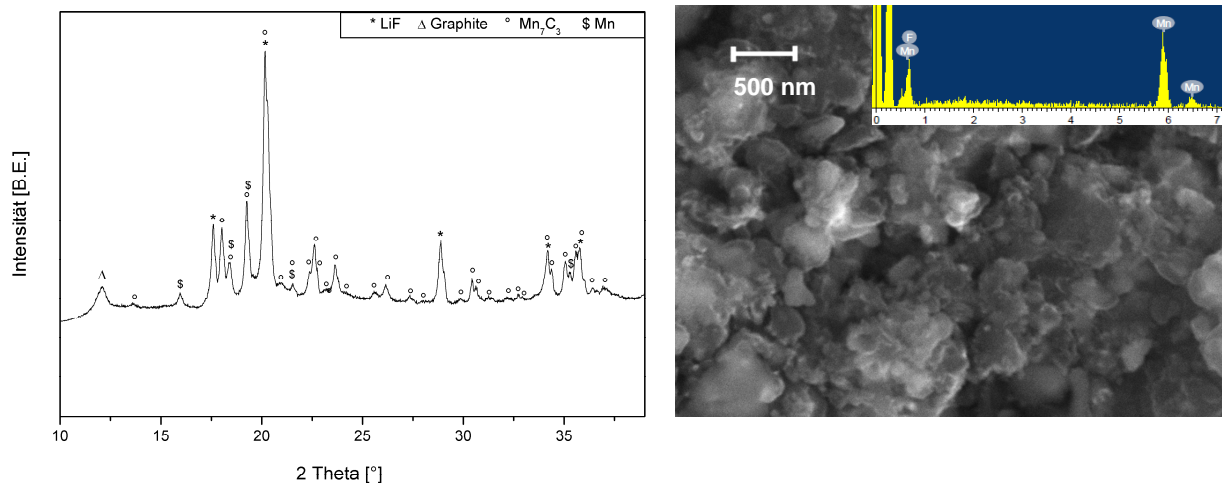


Abbildung 87: Röntgendiffraktogramm (Mo, Strahlung) des Mn/LiF/C Nanokomposits (links). In der REM-Aufnahme des Nanokomposits (rechts) ist die nanostrukturierte Morphologie zu erkennen, der Einsatz zeigt ein EDX-Spektrum des Nanokomposits.

Die Morphologie des Nanokomposits wurde mittels REM untersucht. In der in Abbildung 87 gezeigten REM-Aufnahme ist zu erkennen, dass das Material aus Partikeln mit

Abmessungen von 10 bis 100 nm besteht, welche in eine Matrix (vermutlich aus Kohlenstoff) eingebettet sind. Die EDX-Analyse zeigt, dass das Nanokomposit Mn, F und C enthält.

Die elektrochemischen Eigenschaften des Materials wurden anhand von galvanostatischen Batterietests im Spannungsbereich von 1-4,6 V bei C/20 untersucht. Im ersten Ladevorgang tritt ein Spannungsplateau bei 3,4 V auf; die spezifische Kapazität beträgt 309 mAh/g. Die Spannungskurve beim ersten Entladen durchläuft zwei Plateaus bei 1,4 und 1,15 V, die Kapazität beträgt 141 mAh/g. In den darauffolgenden Zyklen werden keine ausgeprägten Spannungsplateaus mehr beobachtet und die Kapazität sinkt innerhalb von 5 Zyklen auf etwa 60 mAh/g ab. Aufgrund der Carbidbildung und der vergleichsweise niedrigen Kapazität des Nanokomposits wurden im Rahmen dieser Arbeit keine weiteren Untersuchungen an diesem Material unternommen.

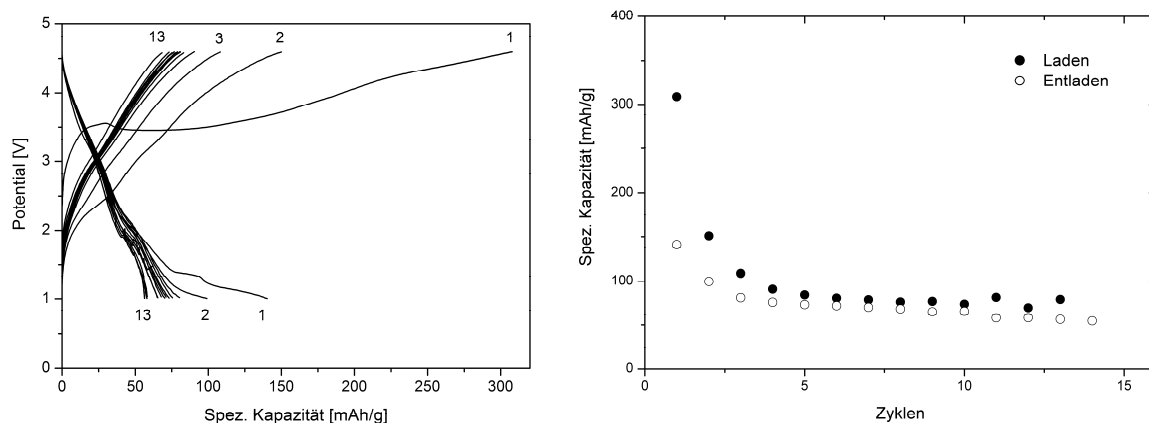


Abbildung 88: Potentialkurven (links) sowie spezifische Kapazität in Abhängigkeit von der Zyklenzahl des Mn/LiF/C Nanokomposits (rechts) bei einem galvanostatischen Batterietest bei einer Rate von C/20 im Spannungsbereich 1-4,6 V.

5.3 Charakterisierung von Anoden-Nanokompositen

In diesem Abschnitt wird die Charakterisierung von manganhaltigen Anodenmaterialien beschrieben. Die am Max-Planck Institut für Grenzflächenforschung mittels einer Harnstoff-Glas- beziehungsweise Solvothermalroute synthetisierten Nanomaterialien MnCO_3 , $\text{MnN}_{0,43}/\text{C}$, MnO/C und $\text{MnN}_{0,43}\text{-MnO}/\text{C}$ (siehe Abschnitt 3.4 und [160]) wurden als Elektrodenmaterialien in galvanostatischen Batterietests gegenüber Lithium getestet. Dazu wurden Filme des Aktivmaterials mit 10 m.-% Leitruß und 5 m.-% PVDF Binder durch Foliengießen hergestellt (siehe S.58). Diese wurden in einem Spannungsbereich von 0,01 bis 3 V bei Stromdichten von 10 und 30 mA/g zyklisiert.

Zunächst wurden Blindtests durchgeführt, in denen die elektrochemische Aktivität des Leitrußes untersucht wurde. Dazu wurde der Ruß bei einer Rate von 10 mA/g im Spannungsbereich 0,01 bis 3 V gegenüber Lithium zyklisiert. Die Potentialkurven des Leitrußes sind in Abbildung 89 dargestellt. Im ersten Zyklus werden ein Plateau bei 0,8 V und eine Entladekapazität von 526 mAh/g beobachtet. Die Kapazität in den folgenden Zyklen beträgt 220 mAh/g und das Plateau bei 0,8 V wird nicht mehr beobachtet. Die irreversible elektrochemische Reaktion bei 0,8 V kann der Ausbildung eines SEI zugeschrieben werden [241]. Der Beitrag des Leitrußes zur Entladekapazität der MnX-Elektroden kann aus dem Massenanteil von 10 % Leitruß in den Elektroden mit 53 mAh/g im ersten Zyklus und 22 mAh/g in den darauffolgenden Zyklen abgeschätzt werden.

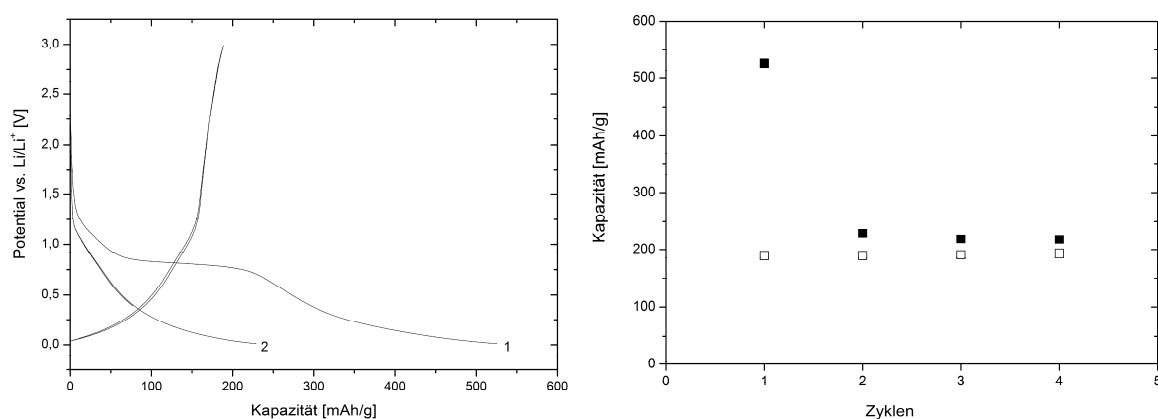


Abbildung 89: Potentialkurven (links) sowie Kapazität in Abhängigkeit von der Zyklenzahl (rechts) von Leitruß, der bei einer Stromdichte von 10 mA/g in einem Spannungsbereich von 0,01-3 V zyklisiert wurde.

Da die MnX-Anodenmaterialien einen Anteil von 12-26 m.-% Kohlenstoff aufweisen (siehe Tabelle 2), welcher ebenfalls zu der Kapazität der Elektroden beitragen kann, wird die

Kapazität der Materialien in den folgenden Abschnitten auf die Gesamtelektrodenmasse abzüglich des Anteils an Binder angegeben.

5.3.1 Nanostrukturiertes MnCO_3

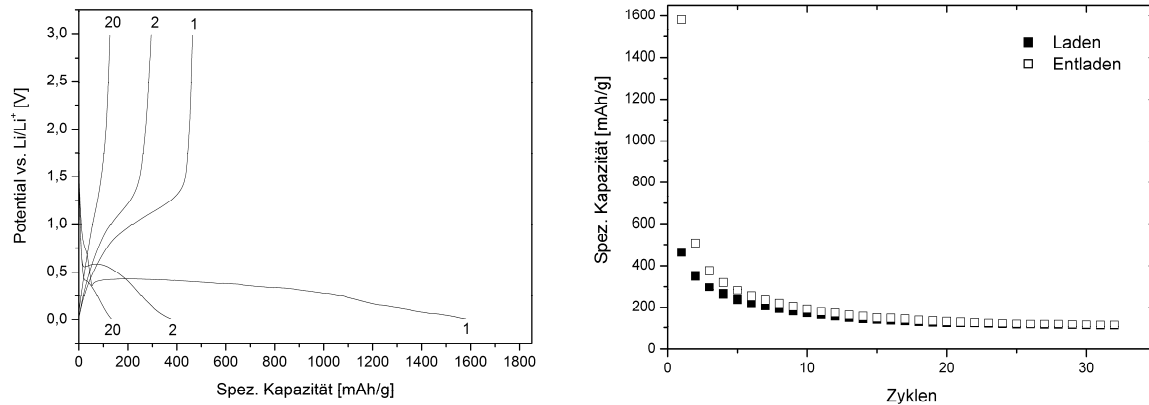


Abbildung 90: Potentialkurven (links) und spezifische Kapazität in Abhängigkeit von der Zyklenzahl von MnCO_3 -Elektroden welche bei einer Stromdichte von 10 mA/g zyklisiert wurden.

Abbildung 90 zeigt die Potentialkurven sowie die spezifische Kapazität in Abhängigkeit von der Zyklenzahl der MnCO_3 -Elektroden bei einer Stromdichte von 10 mA/g (C/47) im Spannungsbereich 0,01-3 V. Im ersten Entladevorgang tritt ein ausgedehntes Spannungsplateau bei 0,4 V auf. Die Kapazität beträgt 1581 mAh/g und ist damit wesentlich höher als die theoretische Kapazität von MnCO_3 (444 mAh/g). Die Entladekapazität ist jedoch nur teilweise reversibel; beim ersten Ladevorgang werden 464 mAh/g gemessen. In den folgenden Zyklen wird beim Entladen ein Plateau bei 0,6 V beobachtet und die Kapazität stabilisiert sich nach 20 Zyklen bei etwa 115 mAh/g. Die beobachteten Spannungslagen sowie die Irreversibilität im ersten Zyklus entsprechen der in der Literatur beschriebenen Reaktion von MnCO_3 mit Lithium. Bei dieser werden nach Gl. (17) Mn und Li_2CO_3 gebildet [92,93]. Es wird vermutet, dass Nebenreaktionen mit dem Elektrolyten Grund für die hohe irreversible Kapazität im ersten Zyklus sind [93]. Zur Klärung der im ersten Zyklus ablaufenden Prozesse bedarf es jedoch weiterer Untersuchungen. Eine Beschichtung der MnCO_3 -Partikel mit Kohlenstoff brachte keine Verbesserung der Zyklenstabilität und ist deshalb hier nicht dargestellt (siehe dazu [160]).

5.3.2 $\text{MnN}_{0,43}/\text{C}$ Nanokomposit

Der Spannungsverlauf sowie die spezifische Kapazität einer bei 10 mAh/g (C/57) zyklerten $\text{MnN}_{0,43}/\text{C}$ -Elektrode ist in Abbildung 91 dargestellt. Im ersten Entladevorgang werden zwei Spannungsplateaus bei etwa 0,8 V und 0,4 V beobachtet sowie eine Kapazität von 341 mAh/g gemessen. Ab dem zweiten Zyklus zeigen die Potentialkurven beim Entladen ein Plateau bei 0,5 V und beim Laden bei 1,2 V. Im 50. Zyklus weist die Ladekurve eine zusätzliche Steigungsänderung bei 2 V auf, deren Ursache noch ungeklärt ist; ansonsten ist die Form jedoch unverändert. Es wird ein irreversibler Kapazitätsverlust von 45 % im ersten Zyklus beobachtet, in den folgenden Zyklen zeigt das Material jedoch gute Reversibilität und die Coulomb'sche Effizienz nähert sich während der Zyklisierung 99 % an. Es wird ein leichter Kapazitätsanstieg während der Zyklisierung beobachtet; nach 140 Zyklen beträgt die Kapazität 220 mAh/g. Da die Kapazität der $\text{MnN}_{0,43}/\text{C}$ -Elektroden unterhalb der theoretischen Kapazität von 567 mAh/g liegt, kann eine Ursache für die Kapazitätssteigerung während der Zyklisierung eine Aktivierung von Elektrodenmaterial, welches in den ersten Zyklen elektrochemisch inaktiv ist, sein.

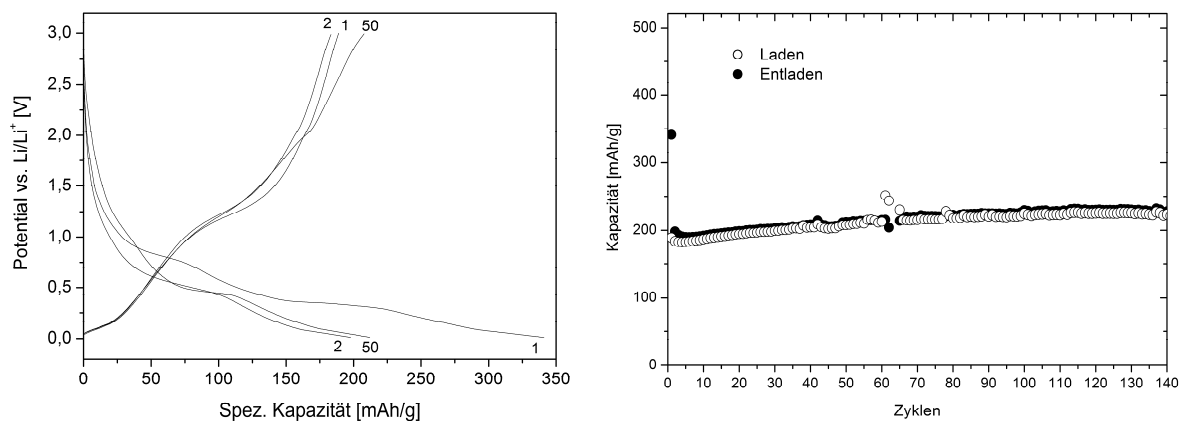


Abbildung 91: Potentialskurven (links) und spezifische Kapazität in Abhängigkeit von der Zyklenzahl von $\text{MnN}_{0,43}/\text{C}$ -Elektroden, welche bei einer Stromdichte von 10 mA/g zyklert wurden.

Um die elektrochemische Reaktion von $\text{MnN}_{0,43}/\text{C}$ mit Lithium zu untersuchen, wurde das Material bei 10 mA/g auf 0,01 V entladen, aus der Batterie entnommen, mit DMC gespült und nach dem Trocknen mittels XRD sowie TEM charakterisiert. In Abbildung 92 ist das Röntgendiffraktogramm des $\text{MnN}_{0,43}/\text{C}$ Nanokomposits mit dem des entladenen Elektrodenmaterials verglichen. In beiden Röntgendiffraktogrammen werden die Reflexe von Graphit (PDF 01-075-1621) und $\text{MnN}_{0,43}$ (PDF 00-007-0230) detektiert. Die Detektion der Reflexe von $\text{MnN}_{0,43}$ im entladenen Material zeigt, dass keine vollständige Reaktion von Lithium mit dieser Phase stattgefunden hat. Dies erklärt, warum die im Batterietest gemessene Kapazität

unterhalb der theoretischen Kapazität von $\text{MnN}_{0,43}$ liegt. Das Röntgendiffraktogramm des entladenen Elektrodenmaterials zeigt keine neugebildeten kristallinen Phasen, weshalb vermutet wird, dass sich beim Entladen eine röntgenamorphe Phase bildet. In der TEM-Aufnahme des entladenen Materials, welche in Abbildung 92 gezeigt wird, ist auf den Nanopartikeln eine etwa 10 nm dicke Schicht erkennbar. Da die $\text{MnN}_{0,43}$ -Nanopartikel von einer Kohlenstoff-Schicht umgeben sind (vgl. die TEM-Aufnahme in derselben Abbildung), lässt sich nicht feststellen, ob beim Entladen darüber hinaus eine Schichtbildung von Reaktionsprodukten auftritt. Die Aufklärung des Reaktionsmechanismus bedarf daher noch weiterer Untersuchungen.

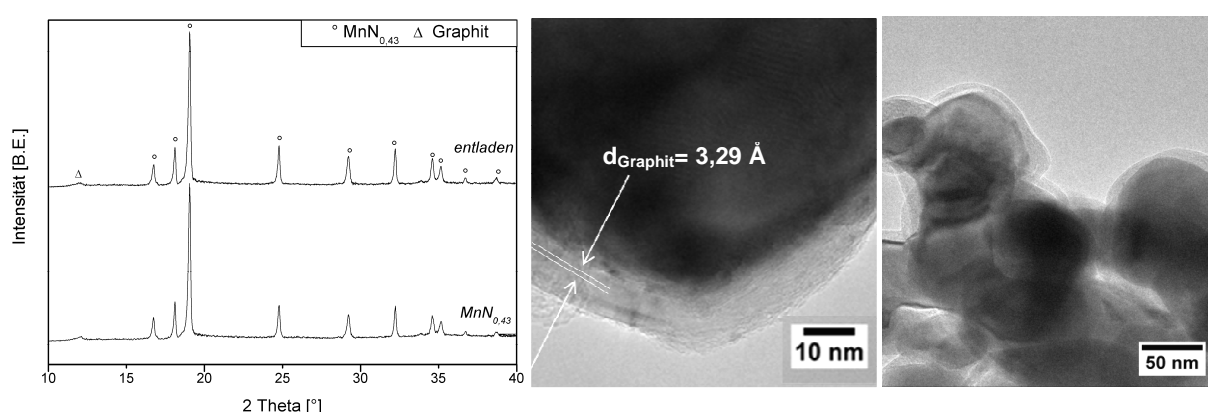


Abbildung 92: Röntgendiffraktogramm (links) und TEM-Aufnahmen des $\text{MnN}_{0,43}/\text{C}$ Elektrodenmaterials vor und nach dem Entladen auf 0,01 V bei einer Stromdichte von 10 mAh/g (Mitte beziehungsweise rechts).

Die unvollständige Reaktion von $\text{MnN}_{0,43}/\text{C}$ kann durch zu große Partikel oder zu starker Verkapselung des Aktivmaterials in der Kohlenstoffmatrix bedingt sein. Um zu überprüfen ob sich die elektrochemischen Eigenschaften der $\text{MnN}_{0,43}/\text{C}$ -Elektroden durch Partikelgrößenreduktion beziehungsweise teilweisem Aufbrechen der Kohlenstoffmatrix verbessern lassen, wurde der Schlicker aus $\text{MnN}_{0,43}/\text{C}$, Leitruss und PVDF vor dem Foliengießen für eine Stunde in NMP kugelmahlen. Um den Einfluss unterschiedlicher Mahlintensitäten zu testen, wurde das B/P-Verhältnis variiert, indem entweder WC- oder Si_3N_4 -Kugeln verwendet wurden. Die WC-Kugeln führen aufgrund ihrer höheren Masse zu einer höheren Mahlintensität als die Si_3N_4 -Kugeln; so betrug das B/P-Verhältnis bei den WC-Kugeln 460/1 und bei den Si_3N_4 -Kugeln 97/1. In den Röntgendiffraktogrammen der kugelmahlenen Materialien wiesen die Reflexe der $\text{MnN}_{0,43}$ -Phase gegenüber dem ungemahlenen Material eine stärkere Verbreiterung auf. Dies zeigt, bei Vernachlässigung von Mikrospannungseffekten, dass eine Kristallitgrößenreduktion der $\text{MnN}_{0,43}$ -Phase durch das Kugelmahlen stattgefunden hat.

Mit dem mittels Kugelmahlen hergestellten Schlicker wurden Elektroden, nach dem gleichen Verfahren wie oben beschrieben, foliengegossen. Die Elektroden wurden galvanostatisch bei einer Stromdichte von 10 mA/g im Spannungsbereich 0,01-3 V gegenüber Li zykliert. Die Kapazität in Abhängigkeit von der Zyklenzahl wird in Abbildung 93 mit der des unvermahlenden $\text{MnN}_{0,43}$ verglichen. Die Kapazität im ersten Zyklus steigt durch das Kugelmahlen mit Si_3N_4 -Kugeln auf 434 und bei Verwendung von WC-Kugeln auf 503 mAh/g. Auch in den folgenden Zyklen ist die Kapazität der mit Kugelmahlen des Schlickers hergestellten Elektroden deutlich erhöht. Die auch bei dem unvermahlenden Material beobachtete Kapazitätssteigerung während der Zyklierung ist bei dem mit WC-Kugeln gemahlenem Schlicker stärker ausgeprägt. Die (auf gleiche Kapazität) normierten Potentialkurven des ungemahlenden und des mit WC-Kugeln gemahlenen Materials sind ebenfalls in Abbildung 93 wiedergegeben. Außer einer leicht erhöhten Spannungslage bei dem ungemahlenden Material sowie einer etwas schwächeren Ausprägung der Spannungsplateaus ähneln sich die Potentialkurven sehr stark, was auf einen vergleichbaren Reaktionsmechanismus der Materialien hindeutet. Die Steigerung der Kapazität kann daher durch eine Aktivierung von $\text{MnN}_{0,43}$, durch Partikelgrößenreduktion oder Aufbrechen von Graphithüllen durch das Kugelmahlen erklärt werden. Es muss jedoch auch berücksichtigt werden, dass nicht nur die Veränderung der Morphologie von $\text{MnN}_{0,43}$ und Graphit, sondern eine eventuell bessere Vermischung der Bestandteile des Schlickers durch das Kugelmahlen, zu einer Erhöhung der Kapazität beitragen kann.

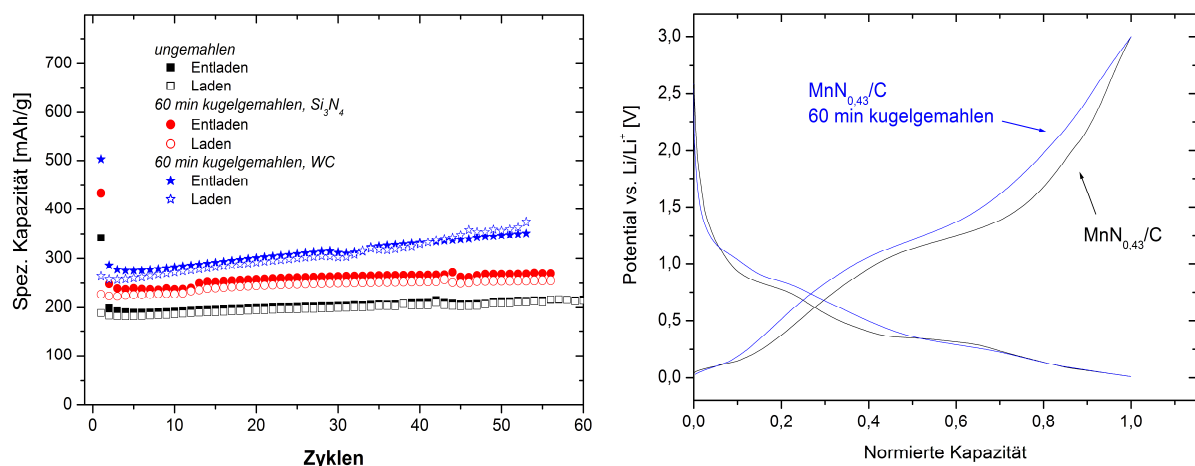


Abbildung 93: Kapazität in Abhängigkeit von der Zyklenzahl (links) sowie normierte Potentialkurven von $\text{MnN}_{0,43}/\text{C}$ sowie kugelgemahlenem $\text{MnN}_{0,43}/\text{C}$ (rechts) bei einer Stromdichte von 10 mA/g im Spannungsbereich von 0,01-3 V.

5.3.3 MnO/C Nanokomposit

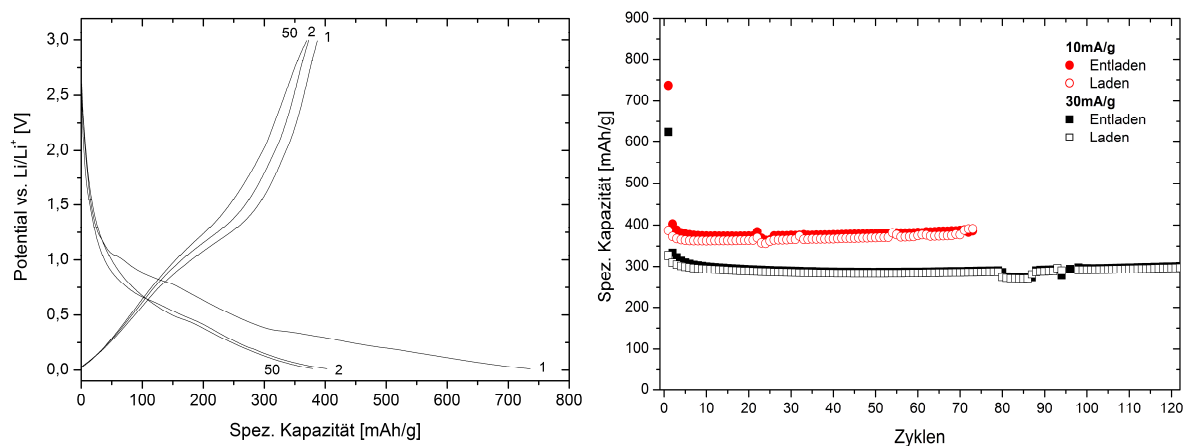


Abbildung 94: Potentialkurven von MnO/C-Elektroden, welche bei einer Stromdichte von 10 mA/g zyklisiert wurden (links) und spezifische Kapazität in Abhängigkeit von der Zyklenzahl bei einer Stromdichte von 10 und 30 mA/g.

Die Ergebnisse des galvanostatischen Batterietests der MnO/C-Elektroden ist in Abbildung 94 dargestellt. Bei einer Stromdichte von 10 mA/g (C/76) wird im ersten Entladevorgang eine Kapazität von 737 mAh/g gemessen und in der Entladekurve wird ein Plateau beziehungsweise eine Steigungsänderung bei 0,4 V beobachtet. Nach dem ersten Entladevorgang ist das Spannungsprofil von konstanter Form ohne klar ausgeprägte Plateaus. Im ersten Zyklus wird ein irreversibler Kapazitätsverlust von etwa 50 % gemessen, in den folgenden Zyklen nähert sich die Coulomb'sche Effizienz jedoch 99 % an. Die Kapazität stabilisiert sich innerhalb einiger Zyklen bei 380 mAh/g und bleibt über die Testdauer von 73 Zyklen nahezu unverändert. Bei einer Stromdichte von 30 mA/g (C/25) beträgt die Entladekapazität im ersten Zyklus 625 mAh/g, stabilisiert sich innerhalb einiger Zyklen bei etwa 300 mAh/g und fällt dann während der gesamten Testdauer über 122 Zyklen praktisch nicht mehr ab, was die gute Zyklenstabilität des Materials zeigt.

5.3.4 MnN_{0,43}-MnO/C Nanokomposit

Bei der Synthese von MnN_{0,43}/C Nanokompositen wurde je nach Synthesebedingungen eine teilweise Oxidation des Mangans zu MnO beobachtet [160]. Um die elektrochemischen Eigenschaften eines gemischtphasigen Materials zu untersuchen wurde neben MnN_{0,43}/C und MnO/C ein Nanokomposit MnN_{0,43}-MnO/C als Elektrodenmaterial getestet, in welchem sowohl die Nitrid- als auch die Oxid-Phase vorliegt.

Abbildung 95 zeigt die Potentialkurven bei einem galvanostatischen Batterietest bei einer Stromdichte von 10 mA/g in einem Spannungsbereich von 0,01-3 V sowie die Kapazität in Abhängigkeit von der Zyklenzahl bei 10 und 30 mA/g. Beim ersten Entladen wird ein schwach ausgeprägtes Plateau bei 1,6 V, eine Steigungsänderung in der Entladekurve bei etwa 1 V sowie ein ausgedehntes Plateau bei 0,4 V beobachtet, die Kapazität beträgt 907 mAh/g. Beim Laden tritt ein Plateau bei 1,2 V und bei 2,1 V auf, die Kapazität beträgt 433 mAh/g. Das Spannungsprofil sowie die Entladekapazität von etwa 510 mAh/g verändern sich während der folgenden 20 Zyklen praktisch nicht mehr. Die gute Stabilität des Materials zeigt sich auch im Batterietest bei 30 mA/g, welcher über 160 Zyklen durchgeführt wurde. Hierbei beträgt die Kapazität nach der anfänglichen Irreversibilität etwa 440 mAh/g. Nach 160 Zyklen wird eine Entladekapazität von 417 mAh/g gemessen.

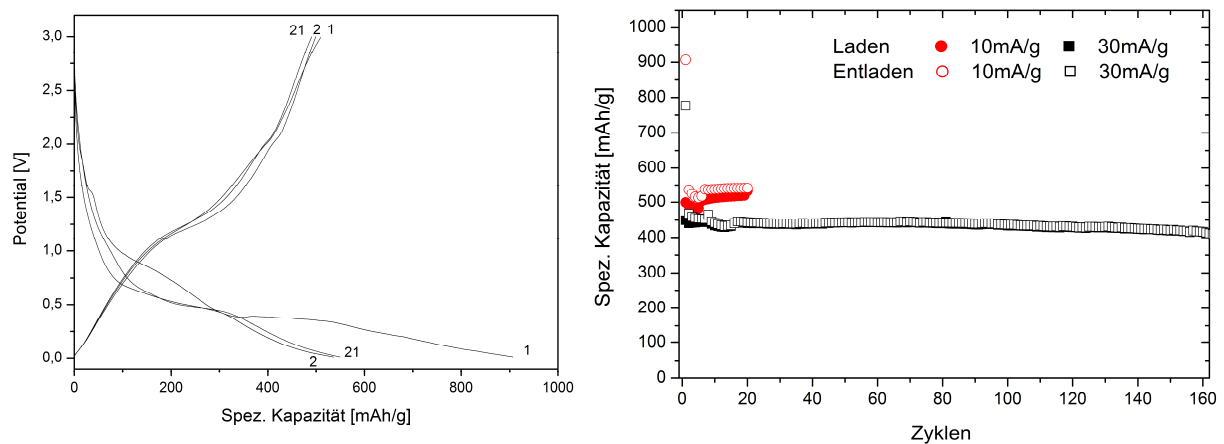


Abbildung 95: Potentialkurven von $\text{MnN}_{0,43}\text{-MnO/C}$ -Elektroden, welche bei einer Stromdichte von 10 mA/g zyklisiert wurden (links) und spezifische Kapazität bei einer Stromdichte von 10 und 30 mA/g in Abhängigkeit von der Zyklenzahl (rechts).

Um zu untersuchen, welche Phasen während der elektrochemischen Reaktion mit Lithium gebildet werden, wurde das Material bei einer Stromdichte von 10 mA/g auf 0,01 V entladen und mittels XRD charakterisiert. Dabei wurden Reflexe von Graphit (PDF 01-075-1621), MnO (PDF 00-007-0230) sowie $\text{MnN}_{0,43}$ (PDF 00-007-0230) auch nach dem Entladen beobachtet, jedoch ist die Intensität der Reflexe der beiden manganhaltigen Phasen nach dem Entladen deutlich reduziert. Die Intensität der MnO-Reflexe ist, verglichen mit der Intensität der $\text{MnN}_{0,43}$ -Reflexe, stärker reduziert, was auf eine höhere Reaktivität dieser Phase mit Lithium hindeutet. Dies kann sowohl morphologische als auch materialspezifische Ursachen haben. Es treten nach dem Entladen keine Reflexe von neugebildeten Phasen auf, was darauf hindeutet, dass bei der Reaktion mit Lithium röntgenamorphe Reaktionsprodukte gebildet werden.

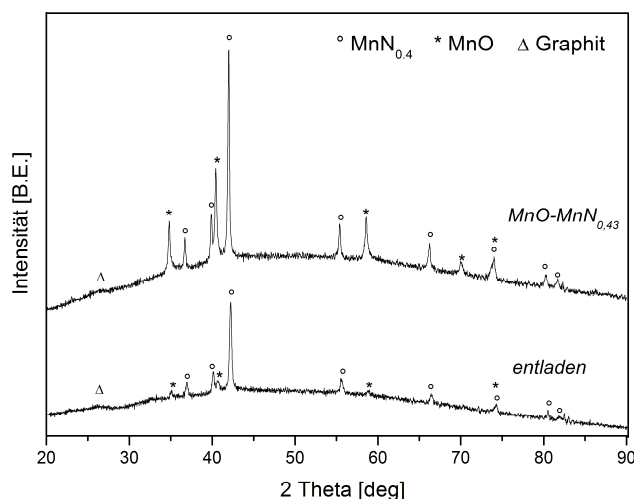


Abbildung 96: Röntgendiffraktogramm von $\text{MnO-MnN}_{0.43}/\text{C}$ (oben) und des Elektrodenmaterials nach dem Entladen auf 0,01 V (unten).

Um die beim Entladen gebildeten Phasen zu untersuchen, wurde das entladene Elektrodenmaterial mittels TEM untersucht. Auf den in Abbildung 97 gezeigten HRTEM-Aufnahmen sind graphitische Schichten der Kohlenstoffmatrix erkennbar sowie darin eingebettete Nanopartikel. Teilweise weisen diese Partikel Abmessungen von weniger als 3 nm auf, was das röntgenamorphe Verhalten bei der XRD-Analyse erklären kann. Die EDX-Analyse dieser Bereiche zeigte Signale von Mn, N, C und O. Die agglomerierte Morphologie ließ jedoch keine Phasenbestimmung der Nanopartikel oder einen Nachweis amorpher Reaktionsprodukte zu.

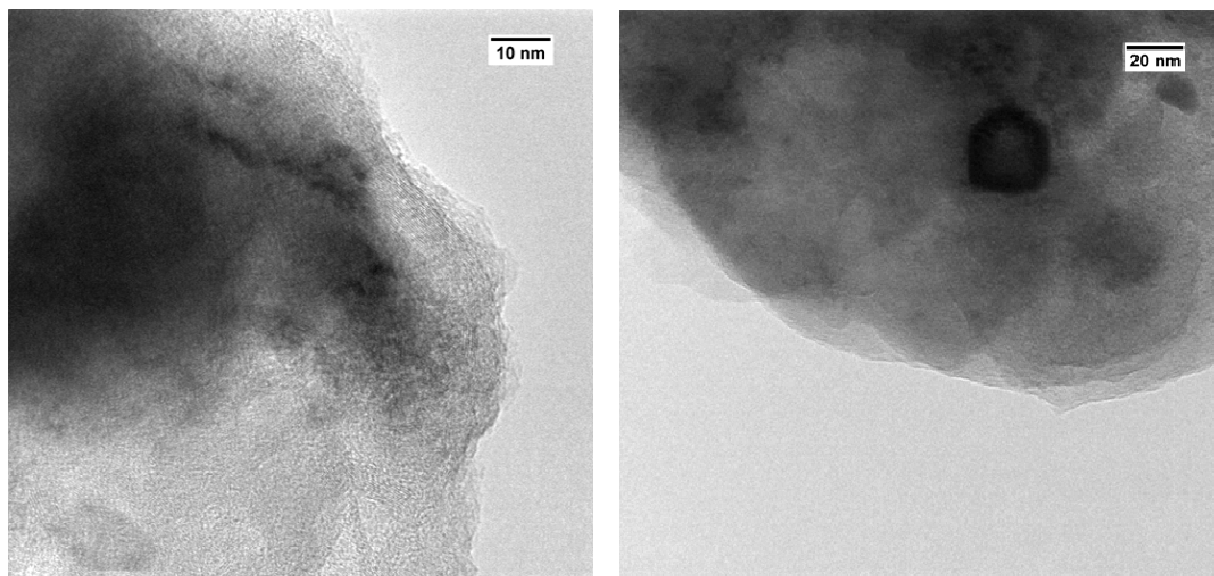


Abbildung 97: Die HRTEM-Aufnahmen des $\text{MnO-MnN}_{0.43}/\text{C}$ -Elektrodenmaterials nach dem Entladen auf 0,01 V zeigen in Kohlenstoff eingebettete Nanopartikel mit Größen zwischen 1 und 20 nm.

Zusammenfassung und Ausblick

Elektrodenmaterialien, die in Konversionsreaktionen mit Lithium reagieren bieten deutlich höhere theoretische Energiedichten als die derzeit kommerziell eingesetzten Interkalationsmaterialien. Um mit diesen Materialien hohe Kapazitäten auch über viele Zyklen und bei hohen Strömen zu erreichen, ist die Entwicklung von neuartigen Nanokompositmaterialien notwendig, wozu in dieser Arbeit ein Beitrag geleistet wurde. Es wurden mittels unterschiedlicher Methoden Nanokomposite synthetisiert, in denen Übergangsmetallfluoride, -nitride und -oxide in Kohlenstoffstrukturen eingebettet vorliegen. Die Komposite wurden als Elektrodenmaterialien getestet und die Zusammenhänge zwischen Synthesbedingungen, Morphologie und elektrochemischen Eigenschaften untersucht. Ein besonderer Schwerpunkt wurde dabei auf Cobaltfluorid gelegt, aufgrund der damit erzielbaren hohen theoretischen Energiedichten.

Mittels Hochenergiekugelmahlen von Difluoriden mit Graphit wurden CoF_2/C , NiF_2/C sowie MnF_2/C Nanokomposite synthetisiert, welche in galvanostatischen Batterietests im ersten Zyklus Kapazitäten nahe der theoretischen Kapazität der Konversionsreaktion zeigten. Die Reaktionspotentiale stiegen in der Reihenfolge MnF_2 - CoF_2 - NiF_2 an, und korrelieren damit mit der aus der Reaktionsenthalpie der Konversionsreaktion berechneten elektromotorischen Kraft. In allen Fällen wurde eine ausgeprägte Spannungshysterese zwischen Lade- und Entladespannung beobachtet. Die Reduktion der Spannungshysterese des CoF_2/C Nanokomposits bei Verringerung der Zyklierrate zeigt, dass die Batteriespannungen bei diesen Materialien stark durch kinetisch bedingte Überspannungen beeinflusst sind.

Die Nanokomposite wiesen ähnliche Morphologien auf, jedoch zeigten sie unterschiedlich gute Zyklenstabilität. Daraus wurde geschlossen, dass die Zyklenstabilität durch materialspezifische Faktoren beeinflusst wird. An dem CoF_2/C Nanokomposit, welches die beste Zyklenstabilität zeigte, wurden die Ursachen für den Kapazitätsrückgang näher untersucht. Da die Zyklenstabilität des CoF_2/C Nanokomposits nur unwesentlich von einer Reduktion der Ladeschlussspannung oder einer Anhebung der Entladeschlussspannung beeinflusst wurde, sind Nebenreaktionen mit dem Elektrolyten im Spannungsbereich 1-4,8 V vermutlich nicht Ursache für einen Kapazitätsverlust. Bei den mittels Pyrolyse synthetisierten $\text{Co}/\text{LiF}/\text{C}$ Nanokompositen wurde dagegen bei Anhebung der Ladeschlussspannung über 4,6 V eine Erhöhung von

Irreversibilitäten beobachtet, was auf Nebenreaktionen mit dem Elektrolyten in diesem Spannungsbereich hindeutet.

Mittels XRD wurde bei dem CoF_2/C Nanokomposit der reversible Ablauf der Konversionsreaktion mit Bildung von nanoskaligem Co und LiF beim Entladen, sowie die Bildung von CoF_2 beim Laden nachgewiesen. Es wurde dabei jedoch eine unvollständige Reaktion beim Laden beobachtet, was auf eine Deaktivierung von Teilen des Elektrodenmaterials im ersten Zyklus hinweist. Eine weitere mögliche Ursache für den Kapazitätsrückgang stellt eine teilweise Auflösung von Aktivmaterial im verwendeten Elektrolyten dar. Darauf deutet der Nachweis von Co auf gegenüber CoF_2/C - und gegenüber $\text{Co}/\text{LiF}/\text{C}$ -Elektroden zyklerten Li-Anoden mittels EDX hin.

Um die Zyklenstabilität der Materialien zu verbessern, wurden Nanokomposite mittels reaktiver Interkalation und Pyrolyse synthetisiert. Durch die Einbettung des Aktivmaterials in modifizierte Kohlenstoffmatrizen sollte dessen Auflösung vermindert sowie potentieller Kontaktverlust zu den Stromableitern verhindert werden.

Mittels reaktiver Interkalation wurde ein CoF_2/C Nanokomposit hergestellt. Die Reaktion von $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ mit $\text{CF}_{1,1}$ führte zur Bildung von CoF_2 -Nanopartikeln, die zwischen Graphitschichten eingelagert waren. Die Kapazität dieses Nanokomposits betrug 532 mAh/g im ersten Zyklus und 141 mAh/g im 60. Zyklus bei einer Rate von C/20 im Spannungsbereich zwischen 1 und 4,6 V. Damit beträgt die Kapazität im 60. Zyklus mehr als das Doppelte des mittels Kugelmahlen synthetisierten Nanokomposits. Die Hysteresis zwischen Lade- und Entladespannung von 1,9 V im zweiten Zyklus war jedoch höher als bei dem durch Kugelmahlen und Pyrolyse synthetisierten Nanokompositen.

Für die Synthese des lithiierten Zustands von Übergangsmetallfluoriden in elektrochemisch aktiver Form, welcher für eine potentielle technische Anwendung dieser Materialien von Bedeutung ist, existierten zum Zeitpunkt der Fertigstellung der Arbeit keine geeigneten Synthesemethoden. In dieser Arbeit wurde daher eine Synthese von $\text{M}/\text{LiF}/\text{C}$ Nanokompositen durch die Pyrolyse von Mischungen von Metallocenen mit kugelmahlenem LiF untersucht. In diesem Prozess dient das Metallocen sowohl als Ausgangsstoff für die Bildung metallischer Nanopartikel, als auch für die Bildung graphitischer Kohlenstoff-Nanostrukturen.

Die mittels Pyrolyse von Cobaltocen/LiF-Mischungen bei Temperaturen von 500-900 °C synthetisierten Co/LiF/C Nanokomposite bestehen aus Co-Nanopartikeln mit mittleren Durchmessern von 5-8 nm (bei Temperaturen < 800 °C), welche mit LiF in einer Matrix aus Kohlenstoff-Nanostrukturen, MWCNTs sowie graphitischen Schichten, eingebettet sind.

Die Co/LiF/C Nanokomposite zeigten eine wesentlich bessere Zyklenstabilität als die CoF₂/C Nanokomposite. So wurden teilweise nach 140 Zyklen noch Kapazitäten gemessen, die mit der Kapazität im ersten Zyklus vergleichbar waren. Die Kapazität im ersten Zyklus der Co/LiF/C Nanokomposite lag mit 100-220 mAh/g jedoch unter der theoretischen Kapazität von CoF₂, was mittels XRD und TEM auf eine unvollständige Reaktion des Materials zurückgeführt werden konnte. Der Kapazitätsanstieg, der während der Zyklierung beobachtet wurde, kann daher durch eine Aktivierung von zunächst unreaktivem Material bedingt sein.

Durch Synthese von Co/LiF/C Nanokompositen bei denen LiF eingesetzt wurde, welches mit unterschiedlichen Bedingungen vermahlen wurde (s.u.), konnte gezeigt werden, dass die Kapazität im ersten Zyklus stark durch die Kristallit- und Partikelgröße des LiF beeinflusst wird. Durch Optimierung der Vermahlungsparameter wurde eine Steigerung der Kapazität von 70 bis auf 160 mAh/g im ersten Zyklus bei einer Rate von C/20 erreicht.

Bei einer Variation der Pyrolysetemperatur zwischen 500 und 900 °C wurde bei den Co/LiF/C Nanokompositen im ersten Zyklus die höchste Kapazität bei einer mittleren Pyrolysetemperatur von 600 °C gemessen. XRD, Raman sowie Leitfähigkeitsmessungen weisen darauf hin, dass die Kapazität sowohl von dem bei höheren Pyrolysetemperaturen verstärkten Kristallitwachstum der LiF-Phase, als auch durch eine verbesserte Graphitisierung der Kohlenstoffstruktur und einer damit einhergehenden höheren elektrischen Leitfähigkeit, beeinflusst wird. Darüber hinaus wurde mittels XRD eine Abnahme der Kristallinität der Co-Phase bei höheren Heizraten sowie kurzen Pyrolysezeiten beobachtet, welche ebenfalls zu den Unterschieden der Kapazität beitragen kann. Indem die Ausgangsstoffe Cobaltocen und LiF vor der Pyrolyse mittels einer Kugelmühle vermischte wurden, konnte eine Kapazitätssteigerung von 150 auf 220 mAh/g im ersten Zyklus erzielt werden. Damit wurde gezeigt, dass der Dispersionsgrad der Phasen Co und LiF in den Nanokompositen die Kapazität der Co/LiF/C Nanokomposite entscheidend beeinflusst.

Das nachträgliche Kugelmahlen eines mittels Pyrolyse hergestellten Co/LiF/C Nanokomposits führte zu einer Steigerung der Kapazität im ersten Zyklus, aber auch zu einer

Reduktion der Zyklenstabilität. Dies zeigt, dass die Zyklenstabilität der Co/LiF/C Nanokomposite auf die spezielle Morphologie, welche durch den Pyrolyseprozess erhalten wurde, zurückgeführt werden kann.

Die Bildung von CoF_2 in der Ladereaktion konnte in TEM-Aufnahmen eines geladenen Co/LiF/C-Elektrodenmaterials beobachtet werden. Nach Tempern des geladenen Elektrodenmaterials bei 350°C war das CoF_2 auch mittels Röntgendiffraktometrie nachweisbar. Dies weist ebenfalls auf die Bildung von amorphem CoF_2 oder kristallinen CoF_2 -Domänen mit Abmessungen von wenigen Nanometern hin.

Bei der elektrochemischen Reaktion der Co/LiF/C Nanokomposite mit Lithium wurde eine irreversible Reaktion bei 3,2 V im ersten Zyklus beobachtet. Diese war, abhängig von den Synthesebedingungen, unterschiedlich stark ausgeprägt. Es wurde jedoch kein Einfluss auf die Zyklenstabilität oder Entladekapazität beobachtet. Der Prozess wurde auf eine Nebenreaktion von Co oder C mit dem Elektrolyten zurückgeführt, da er auch bei einem mittels Pyrolyse von Cobaltocen synthetisierten Co/C Nanokomposit beobachtet wurde. In den nachfolgenden Zyklen wurde diese Reaktion jedoch weder bei den Co/LiF/C Nanokompositen, noch bei dem Co/C Nanokomposit beobachtet. Form, Lage sowie Spannungshysterese der Potentialkurven der Co/LiF/C Nanokomposite ähnelten nach dem ersten Zyklus denen des mittels Kugelmahlen synthetisierten CoF_2/C Nanokomposits.

Die im Spannungsbereich 1-4,6 V bei den Co/LiF/C Nanokompositen beobachtete Konversionsreaktion von Co mit LiF zu CoF_2 entspricht einer Oxidation von Co^0 zu Co^{2+} . Es stellte sich die Frage, ob bei höheren Spannungen eine elektrochemische Reaktion von LiF mit CoF_2 zu CoF_3 auftritt. Bei den Co/LiF/C Nanokompositen wurde eine Steigerung der Kapazität bei Erhöhung der oberen Ladeschlussspannung von 4,6 auf 4,8 beziehungsweise 5,1 V beobachtet. Dies war jedoch mit ausgeprägter Irreversibilität der Kapazität und einer damit einhergehenden Reduktion der Zyklenstabilität verbunden. Da unklar war, ob eine Reaktion zu CoF_3 auftritt, wurde die Li-Extraktion aus einem mittels Kugelmahlen synthetisierten $\text{CoF}_2/\text{LiF}/\text{C}$ Nanokomposit untersucht. Die höhere elektrochemische Aktivität dieses Nanokomposits gegenüber einem LiF/C Nanokomposit zeigte, dass diese tatsächlich auf Lithium-Extraktion zurückgeführt werden kann und nicht nur durch Nebenreaktionen mit dem Elektrolyten bedingt war. Allerdings betrug die Kapazität des Materials nur etwa 30 mAh/g bei einer Coulomb'schen Effizienz von etwa 80 %. Für eine über CoF_2 hinausgehende Reaktion

durch Extraktion von mehr als 2 Li pro Formeleinheit muss daher ein Elektrolyt mit höherer Stabilität gegenüber Oxidationsreaktionen gefunden werden.

Die Co/LiF/C Nanokomposite zeigten höhere Kapazitäten, als bei gleichen Bedingungen durch Pyrolyse synthetisierte Ni/LiF/C und Mn/LiF/C Nanokomposite. Bei letzterem wurde die Bildung von Mangancarbid bei der Pyrolyse beobachtet, welches vermutlich die Reaktivität gegenüber LiF einschränkt. Bei den Ni/LiF/C Nanokompositen wurde keine Bildung von CNTs beobachtet, darüber hinaus waren mittels XRD, BET, Ramanspektroskopie sowie REM keine signifikanten Unterschiede in der Morphologie gegenüber der Co/LiF/C Nanokomposite feststellbar. Die niedrigere elektrochemische Aktivität der Ni/LiF/C Nanokomposite bedarf daher weiterer Untersuchungen.

Da sich, wie oben erwähnt, ein starker Einfluss der Kristallitgröße des LiF auf die Kapazität der Co/LiF/C Nanokomposite zeigte, wurde die Synthese von nanoskaligem LiF durch Hochenergiekugelmahlen systematisch untersucht. Die Analyse der Röntgendiffraktogramme der kugelmahlenen LiF-Proben zeigte, dass die darin beobachtete Reflexverbreiterungen sowohl durch kleine Kristallitgrößen als auch Mikrospannungen verursacht wird. Die anisotrope Reflexverbreiterungen in den Röntgendiffraktogrammen wurde auf eine Kristallitanisotropie zurückgeführt, welche mittels eines Strukturmodells in einem Whole-Powder-Pattern-Fitting (WPPF-) Verfahren bei der Kristallit- sowie Mikrodehnungsbestimmung berücksichtigt wurde.

Bei der Trockenvermahlung in einer Shakermühle und in einer Planetenkugelmühle wurde eine weniger starke Vergrößerung der BET-Oberfläche, als bei den in den Mahlhilfsmitteln Pentan oder Isopropanol vermahlenen Proben festgestellt. Dies wurde auf die Ausbildung von dichten Agglomeraten in den Proben zurückgeführt, welche in REM-Aufnahmen beobachtet wurden. Weiterhin führte die Verwendung von Dispersionsmitteln auch zu geringeren Primärpartikel- sowie Kristallitgrößen. Mit Pentan wurden geringere Größen als mit Isopropanol erreicht, was auf die unterschiedliche Viskosität der Dispersionsmittel zurückgeführt wurde.

Es wurde eine näherungsweise lineare Abnahme der geometrischen-Partikelgröße, bestimmt mittels REM, sowie der Kristallitgröße bei einer Steigerung des B/P-Verhältnis in einem Bereich von 16,2 bis 154 beobachtet. Die ebenfalls mit der Erhöhung des B/P-Verhältnis zunehmende Menge an Mahlkugelabrieb sowie die abnehmende Menge an Mahlgut, die pro

Charge verarbeitet werden kann, setzt der Erhöhung des B/P-Verhältnisses jedoch Grenzen. Daher wurde in den weiteren Versuchen mit einem B/P-Verhältnis von 77 gearbeitet. Bei der Variation der Kugelgröße wurde eine Steigerung der Mikrodehnungen bei Vermahlung mit kleineren Kugeln beobachtet was zeigt, dass diese eine plastische Verformung begünstigen. Der Umfang der plastischen Verformung korrelierte jedoch nicht mit einer entsprechenden Änderung der Partikelgröße. Die Analyse unterschiedlich lange vermahlener Proben zeigte bei Trockenvermahlung in der Shakermühle wie auch bei Vermahlung in Pentan in der Planetenkugelmühle, dass die Kristallit- sowie Partikelgröße einen Minimalwert durchläuft und anschließend wieder ansteigt. Durch eine Ausdehnung der Mahldauer alleine lässt sich also keine beliebige Reduktion der Partikelgrößen erzielen, da ab einem bestimmten Zeitpunkt die Rate der Agglomerations- und Wachstumsprozesse die der Bruchvorgänge überschreitet. Mittels der optimierten Parameter 40 h Mahldauer, B/P-Verhältnis 77, Pentan als Dispersionsmittel, und 10 und 20 mm WC-Kugeln wurde eine mittlere geometrische Primärpartikelgröße von 35 nm und Kristallitgrößen von 20 nm erreicht. Eine weitere wesentliche Reduktion der Partikelgröße erscheint aufgrund der umfänglich variierten Parameter unwahrscheinlich, sodass hier nach neuen Synthesemethoden gesucht werden muss.

Die als Anodenmaterialien getesteten $\text{MnN}_{0,43}/\text{C}$ und MnO/C Nanokomposite sowie das gemischtphasige Nanokomposit $\text{MnO}-\text{MnN}_{0,43}/\text{C}$, welche mittels einer Harnstoff-Glas Route synthetisiert wurden, zeigten sehr gute Zyklenstabilität in galvanostatischen Batterietests. So wurden weniger als 10 % Kapazitätsverlust nach 120 bis 160 Zyklen bei Raten von 10-30 mA/g im Spannungsbereich von 1-3 V bei diesen Materialien beobachtet. Die Entladekapazität im ersten Zyklus lag generell unterhalb der theoretischen Kapazität (567-756 mAh/g). Bei Raten von 10 mA/g wurden bei $\text{MnN}_{0,43}/\text{C}$ 190 mAh/g, bei MnO/C 380 mAh/g und bei $\text{MnO}-\text{MnN}_{0,43}/\text{C}$ 536 mAh/g gemessen. Die Kapazität des $\text{MnN}_{0,43}/\text{C}$ Nanokomposits ließ sich durch Kugelmahlen steigern. Folglich kann die Differenz zwischen theoretischer und gemessener Kapazität zumindest teilweise auf morphologische Faktoren wie Partikelgröße, und eine teilweise Verkapselung des Aktivmaterials, mit einem daraus resultierenden unvollständigen Ablauf der Konversionsreaktion, erklärt werden.

Die XRD-Analyse des $\text{MnN}_{0,43}/\text{C}$ sowie des $\text{MnO}-\text{MnN}_{0,43}/\text{C}$ Nanokomposits nach der elektrochemischen Reaktion mit Lithium zeigte, dass beim Entladen röntgenamorphe Phasen gebildet werden. Aufgrund der Verkapselung der Partikel des Aktivmaterials in einer Kohlenstoffmatrix war zudem ein Nachweis dieser Phasen mittels TEM nicht möglich. Die Aufklärung des Reaktionsmechanismus dieser Materialien bedarf daher weiterer Untersuchungen.

Der in dieser Arbeit beobachtete starke Einfluss der Morphologie auf die Zyklenstabilität der Elektrodenmaterialien weist auf das Potential hin, das in der Steuerung der Morphologie liegt. Wie gezeigt wurde, sind für das Erzielen einer hohen Kapazität sowohl kleine Partikelgrößen des Aktivmaterials, sowie im Falle von Zweiphasensystemen aus Metall-LiF, ein hoher Dispersionsgrad dieser Phasen wichtig. Eine Verbesserung der Zyklenstabilität könnte zudem durch einen optimierten Elektrolyten möglich sein, in dem CoF_2 und LiF eine geringere oder keine Löslichkeit besitzen. Vor einer technischen Anwendung der Materialien sollte darüber hinaus die Hysterese zwischen Lade- und Entladespannung verringert werden. Da in dieser Arbeit ein Einfluss der Synthesemethode auf die Spannungshysterese beobachtet wurde, kann davon ausgegangen werden, dass diese durch Modifikationen der Morphologie minimiert werden kann.

Literaturverzeichnis

- [1] P. Bruce, B. Scrosati, J.-M. Tarascon, *Angewandte Chemie International Edition* **2008**, 47, 2930 – 2946.
- [2] R. J. Brodd, in *Abstract No. 259 of the 201st Electrochemical Society Meeting*, Philadelphia, PA, **2002**.
- [3] Roland Berger Strategy Consultants, *Global Vehicle LiB Market Study*, München/Detroit, **2011**.
- [4] J. Tarascon, M. Armand, *Nature* **2001**, 414, 359–367.
- [5] J. Cabana, L. Monconduit, D. Larcher, M. R. Palacín, *Advanced materials* **2010**, 170–192.
- [6] H. Li, P. Balaya, J. Maier, *Journal of The Electrochemical Society* **2004**, 151, A1878.
- [7] J. Tirado, *Materials Science and Engineering: R: Reports* **2003**, 40.
- [8] F. Badway, N. Pereira, F. Cosandey, G. G. Amatucci, *Journal of The Electrochemical Society* **2003**, 150, A1209.
- [9] Y. Ma, S. H. Garofalini, *Journal of the American Chemical Society* **2012**, 134, 8205–11.
- [10] G. G. Amatucci, N. Pereira, *Journal of Fluorine Chemistry* **2007**, 128, 243–262.
- [11] F. Badway, F. Cosandey, N. Pereira, G. G. Amatucci, *Journal of The Electrochemical Society* **2003**, 150, 1318–1327.
- [12] M. A. Reddy, B. Breitung, V. S. K. Chakravadhanula, C. Wall, M. Engel, C. Kübel, A. K. Powell, H. Hahn, M. Fichtner, *Advanced Energy Materials* **2012**, 3, 308–313.
- [13] R. Prakash, A. K. Mishra, A. Roth, C. Kübel, T. Scherer, M. Ghafari, H. Hahn, M. Fichtner, *Journal of Materials Chemistry* **2010**, 20, 1871.
- [14] R. Prakash, C. Wall, A. K. Mishra, C. Kübel, M. Ghafari, H. Hahn, M. Fichtner, *Journal of Power Sources* **2011**, 196, 5936–5944.
- [15] K. C. Möller, M. Winter, “Primäre Und Wiederaufladbare Lithium-Batterien” Script Zum Praktikum Anorganisch-Chemische Technologie, TU Graz, **2005**.
- [16] K. Evanoff, J. Khan, A. a Balandin, A. Magasinski, W. J. Ready, T. F. Fuller, G. Yushin, *Advanced materials* **2012**, 24, 533–7.
- [17] P. Arora, Z. J. Zhang, *Chemical Reviews* **2004**, 104, 4419–4462.
- [18] M. Whittingham, *Chemical Reviews* **2004**, 104, 4271–4301.

- [19] M. Winter, J. Brodd, *Chemical Reviews* **2004**, *104*, 4245–4269.
- [20] B. Scrosati, *Advances in Lithium-Ion Batteries*, Kluwer Academic Publishers, Boston, **2002**.
- [21] L. Gireaud, S. Grugeon, S. Laruelle, B. Yrieix, J.-M. Tarascon, *Electrochemistry Communications* **2006**, *8*, 1639–1649.
- [22] J. N. Reimers, *Journal of The Electrochemical Society* **1992**, *139*, 2091.
- [23] W. Liu, *Journal of The Electrochemical Society* **1998**, *145*, 459.
- [24] W. I. F. David, M. M. Thackeray, L. A. . De Picciotto, J. . B. Goodenough, *Journal of Solid State Chemistry* **1987**, *67*, 316–323.
- [25] K. Xu, *Chemical Reviews* **2004**, *104*, 4303–417.
- [26] V. Etacheri, R. Marom, R. Elazari, G. Salitra, D. Aurbach, *Energy & Environmental Science* **2011**, *4*, 3243.
- [27] J. Vetter, P. Novak, M. R. Wagner, C. Veit, *Journal of Power* **2005**, *147*, 269–281.
- [28] P. G. Bruce, *Solid State Ionics* **2008**, *179*, 752–760.
- [29] C. Jiang, E. Hosono, Z. Haoshen, *Nano Today* **2006**, *1*, 28–33.
- [30] J. B. Goodenough, Y. Kim, *Chemistry of Materials* **2010**, *22*, 587–603.
- [31] H. Xia, L. Lu, Y. S. Meng, G. Ceder, *Journal of The Electrochemical Society* **2007**, *154*, A337.
- [32] D. D. MacNeil, L. Christensen, J. Landucci, J. M. Paulsen, J. R. Dahn, *Journal of The Electrochemical Society* **2000**, *147*, 970.
- [33] K. Brandt, *Solid State Ionics* **1994**, *69*, 173–183.
- [34] Donald R. Sadoway, A. M. Mayes, *MRS Bulletin* **2002**, *27*, 590–596.
- [35] N. Omar, M. Daowd, P. Van Den Bossche, O. Hegazy, J. Smekens, T. Coosemans, J. Van Mierlo, *Energies* **2012**, *5*, 2952–2988.
- [36] B. Kang, G. Ceder, *Nature* **2009**, *458*, 190–3.
- [37] A. Shukla, T. P. Kumar, *Current Science* **2008**, *94*, 314–331.
- [38] M. Wohlfahrt-Mehrens, *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie* **2012**, *638*, 1547–1547.
- [39] X. Chen, J. Guo, K. Gerasopoulos, A. Langrock, A. Brown, R. Ghodssi, J. N. Culver, C. Wang, *Journal of Power Sources* **2012**, *211*, 129–132.

- [40] C. Yu, X. Li, T. Ma, J. Rong, R. Zhang, J. Shaffer, Y. An, Q. Liu, B. Wei, H. Jiang, *Advanced Energy Materials* **2012**, 2, 68–73.
- [41] Y. Oh, S. Nam, S. Wi, S. Hong, B. Park, *Electronic Materials Letters* **2012**, 8, 91–105.
- [42] J. Guo, A. Sun, X. Chen, C. Wang, A. Manivannan, *Electrochimica Acta* **2011**, 56, 3981–3987.
- [43] M. Ge, J. Rong, X. Fang, C. Zhou, *Nano letters* **2012**, 12, 2318–2323.
- [44] M. Park, Y. Kang, J. Kim, G. Wang, S. Dou, H. Liu, *Carbon* **2008**, 46, 35–40.
- [45] B. Guo, J. Shu, Z. Wang, H. Yang, L. Shi, *Electrochemistry ...* **2008**, 10, 1876–1878.
- [46] A. Magasinski, B. Zdyrko, I. Kovalenko, B. Hertzberg, R. Burtovyy, C. F. Huebner, T. F. Fuller, I. Luzinov, G. Yushin, *ACS Applied Materials & Interfaces* **2010**, 2, 3004–3010.
- [47] P. Poizot, S. Laruelle, S. Grugeon, L. Dupont, J.-M. Tarascon, *Nature* **2000**, 407.
- [48] Y. Wang, Z.-W. Fu, X.-L. Yue, Q.-Z. Qin, *Journal of The Electrochemical Society* **2004**, 151, E162.
- [49] B. Das, M. V. Reddy, P. Malar, T. Osipowicz, G. V. Subba Rao, B. V. R. Chowdari, *Solid State Ionics* **2009**, 180, 1061–1068.
- [50] H. Li, G. Richter, J. Maier, *Advanced Materials* **2003**, 15, 736–739.
- [51] A. Débart, L. Dupont, R. Patrice, J.-M. Tarascon, *Solid State Sciences* **2006**, 8, 640–651.
- [52] V. Pralong, D. Souza, *Electrochemistry Communications* **2002**, 4, 516–520.
- [53] R. Alcantara, J. Tirado, *Journal of Power Sources* **2002**, 109, 308–312.
- [54] J. Liu, W. Cui, C. Wang, Y. Xia, *Electrochemistry Communications* **2011**, 13, 269–271.
- [55] Y. Oumellal, A. Rougier, G. A. Nazri, J.-M. Tarascon, L. Aymard, *Nature materials* **2008**, 7, 916–21.
- [56] C.-X. Zu, H. Li, *Energy & Environmental Science* **2011**, 4, 2614.
- [57] A. S. Aricò, P. Bruce, B. Scrosati, J.-M. Tarascon, W. van Schalkwijk, *Nature Materials* **2005**, 4, 366–77.
- [58] M. Lascaud, *Thin Solid Films* **1979**, 59, 353–360.
- [59] W. Wu, Y. Wang, X. Wang, Q. Chen, *Journal of Alloys and Compounds* **2009**, 486, 93–96.

- [60] F. Badway, a. N. Mansour, N. Pereira, J. F. Al-Sharab, F. Cosandey, I. Plitz, G. G. Amatucci, *Chemistry of Materials* **2007**, *19*, 4129–4141.
- [61] S. Yang, X. Feng, S. Ivanovici, K. Müllen, *Angewandte Chemie* **2010**, n/a–n/a.
- [62] Y. Sun, X.-Y. Feng, C.-H. Chen, *Journal of Power Sources* **2011**, *196*, 784–787.
- [63] F. Li, Q. Zou, Y. Xia, *Journal of Power Sources* **2008**, *177*, 546–552.
- [64] B. Guo, *The Journal of Physical Chemistry C* **2010**, *114*, 12805–12817.
- [65] Y. Liu, Y. Takeda, T. Matsumura, J. Yang, N. Imanishi, a. Hirano, O. Yamamoto, *Journal of The Electrochemical Society* **2006**, *153*, A437.
- [66] Y. Yue, P. Han, S. Dong, K. Zhang, C. Zhang, C. Shang, G. Cui, *Chinese Science Bulletin* **2012**, *57*, 4111–4118.
- [67] P. Liu, J. Vajo, J. Wang, W. Li, J. Liu, *The Journal of Physical Chemistry C* **2012**, *116*, 6467–6473.
- [68] J. Jamnik, J. Maier, *Physical Chemistry Chemical Physics* **2003**, *5*, 5215.
- [69] Y. F. Zhukovskii, E. A. Kotomin, P. Balaya, J. Maier, *Solid State Sciences* **2008**, *10*, 491–495.
- [70] Y. Zhukovskii, P. Balaya, E. Kotomin, J. Maier, *Physical Review Letters* **2006**, *96*, 5–8.
- [71] Y. Zhukovskii, P. Balaya, M. Dolle, E. Kotomin, J. Maier, *Physical Review B* **2007**, *76*, 1–6.
- [72] P. Balaya, A. J. Bhattacharyya, J. Jamnik, Y. F. Zhukovskii, E. A. Kotomin, J. Maier, *Journal of Power Sources* **2006**, *159*, 171–178.
- [73] S. Laruelle, S. Grugeon, P. Poizot, M. Dollé, L. Dupont, J.-M. Tarascon, *Journal of The Electrochemical Society* **2002**, *149*, A627.
- [74] S. Grugeon, S. Laruelle, L. Dupont, J.-M. Tarascon, *Solid State Sciences* **2003**, *5*, 895–904.
- [75] N. Pereira, L. Dupont, J. M. Tarascon, L. C. Klein, G. G. Amatucci, *Journal of The Electrochemical Society* **2003**, *150*, A1273.
- [76] J.-M. Tarascon, S. Grugeon, M. Morcrette, S. Laruelle, P. Rozier, P. Poizot, *Comptes Rendus Chimie* **2005**, *8*, 9–15.
- [77] J. Maier, *Journal of Power Sources* **2007**, *174*, 569–574.
- [78] R. Doe, K. Persson, Y. Meng, G. Ceder, *Chemistry of Materials* **2008**, 5274–5283.

- [79] N. Yamakawa, M. Jiang, *Journal of the American Chemical Society* **2009**, *131*, 10525–10536.
- [80] F. Wang, R. Robert, N. a Chernova, N. Pereira, F. Omenya, F. Badway, X. Hua, M. Ruotolo, R. Zhang, L. Wu, et al., *Journal of the American Chemical Society* **2011**, *133*, 18828–36.
- [81] M. A. Hepworth, K. H. Jack, R. D. Peacock, G. J. Westland, *Acta Crystallographica* **1957**, *10*, 63–69.
- [82] T. Minami, M. Tatsumisago, M. Wakihara, C. Iwakura, S. Kohjiya, I. Tanaka, *Solid State Ionics for Batteries*, Springer Berlin Heidelberg, **2005**.
- [83] S. Rangan, R. Thorpe, R. A. Bartynski, M. Sina, F. Cosandey, O. Celik, D. D. T. Mastrogiovanni, *The Journal of Physical Chemistry C* **2012**, *116*, 10498–10503.
- [84] Z. Fu, C. Li, W. Liu, J. Ma, Y. Wang, Q.-Z. Qin, *Journal of The Electrochemical Society* **2005**, *152*, E50.
- [85] Y. Zhou, W. Liu, M. Xue, L. Yu, C. Wu, X. Wu, Z. Fu, *Electrochemical and Solid-State Letters* **2006**, *9*, A147.
- [86] H. Zhang, Y. Zhou, Q. Sun, Z. Fu, *Solid State Sciences* **2008**, *10*, 1166–1172.
- [87] D. H. Lee, K. J. Carroll, S. Calvin, S. Jin, Y. S. Meng, *Electrochimica Acta* **2012**, *59*, 213–221.
- [88] Y.-H. Cui, M.-Z. Xue, K. Hu, D. Li, X.-L. Wang, W. Su, X.-J. Liu, F.-M. Meng, Z.-W. Fu, *Journal of Inorganic Materials* **2010**, *15*, 145–150.
- [89] Q. Sun, Z.-W. Fu, *Applied Surface Science* **2012**, *258*, 3197–3201.
- [90] P. Poizot, S. Laruelle, S. Grugeon, J.-M. Tarascon, *Journal of The Electrochemical Society* **2002**, *149*, A1212.
- [91] K. Zhong, X. Xia, B. Zhang, H. Li, Z. Wang, L. Chen, *Journal of Power Sources* **2010**, *195*, 3300–3308.
- [92] M. J. Aragón, C. Pérez-Vicente, J. L. Tirado, *Electrochemistry Communications* **2007**, *9*, 1744–1748.
- [93] M. J. Aragón, B. León, C. Pérez Vicente, J. L. Tirado, *Journal of Power Sources* **2011**, *196*, 2863–2866.
- [94] Y. Sharma, N. Sharma, G. V. S. Rao, B. V. R. Chowdari, *Journal of Materials Chemistry* **2009**, *19*, 5047.
- [95] J. M. Tarascon, *Solid State Ionics* **1994**, *69*, 293–305.
- [96] U. Heider, *Journal of Power Sources* **1999**, *81-82*, 119–122.

- [97] M. S. Ding, *Journal of Chemical & Engineering Data* **2004**, 49, 11021109.
- [98] H. Yang, G. V. Zhuang, P. N. Ross Jr., *Journal of Power Sources* **2006**, 161, 573–579.
- [99] T. Kawamura, S. Okada, J. Yamaki, *Journal of Power Sources* **2006**, 156, 547–554.
- [100] E. Zinigrada, M. D. Levia, D. Aurbach, M. Schmidt, *Journal of Power Sources* **2003**, 119-121, 799–804.
- [101] P. Balakrishnan, R. Ramesh, T. P. Kumar, *Journal of Power Sources* **2006**, 155, 401–414.
- [102] M. Wakihara, *Materials Science and Engineering: R: Reports* **2001**, 33, 109–134.
- [103] M. Park, X. Zhang, M. Chung, G. B. Less, A. M. Sastry, *Journal of Power Sources* **2010**, 195, 7904–7929.
- [104] E. Stura, C. Nicolini, *Analytica chimica acta* **2006**, 568, 57–64.
- [105] G. Gachot, S. Grugeon, M. Armand, S. Pilard, P. Guenot, J. Tarascon, S. Laruelle, *Journal of Power Sources* **2008**, 178, 409–421.
- [106] L. Gireaud, S. Grugeon, S. Pilard, P. Guenot, J.-M. Tarascon, S. Laruelle, *Analytical Chemistry* **2006**, 78, 3688–98.
- [107] A. J. Gmitter, F. Badway, S. Rangan, R. a. Bartynski, A. Halajko, N. Pereira, G. G. Amatucci, *Journal of Materials Chemistry* **2010**, 20, 4149.
- [108] D. Aurbach, B. Markovsky, G. Salitra, E. Markevich, Y. Talyossef, M. Koltypin, L. Nazar, B. Ellis, D. Kovacheva, *Journal of Power Sources* **2007**, 165, 491–499.
- [109] A. Manthiram, *The Journal of Physical Chemistry Letters* **2011**, 176–184.
- [110] C. Suryanarayana, *Progress in Materials Science* **2001**, 46, 1–184.
- [111] G. Y. Onoda, L. L. Hench, *Ceramic Processing Before Firing*, Wiley-VCH, New York, **1978**.
- [112] M. N. Rahaman, *Ceramic Processing and Sintering*, Marcel Dekker, Inc., New York, **2003**.
- [113] G. Nichols, S. Byard, M. J. Bloxham, J. Botterill, N. J. Dawson, A. Dennis, V. Diart, N. C. North, J. D. Sherwood, *Journal of Pharmaceutical Sciences* **2002**, 91, 2103–2109.
- [114] A. Griffith, *Philosophical Transactions of the Royal Society of London* **1921**, 221, 163–198.
- [115] K. Kendall, *Nature* **1978**, 272, 710–711.
- [116] K. Schönert, K. Steier, *Chemie Ingenieur Technik* **1971**, 773–777.

- [117] P. Armstrong, C. Knieke, M. Mackovic, G. Frank, a. Hartmaier, M. Göken, W. Peukert, *Acta Materialia* **2009**, 57, 3060–3071.
- [118] Y. S. Cch, C. C. Koch, *Materials Science and Engineering A* **1991**, 141, 139–148.
- [119] D. Lewis, D. Northwood, *British Journal of Applied Physics* **1969**, 2, 21–26.
- [120] G. Ribárik, N. Audebrand, H. Palancher, T. Ungár, D. Louër, *Journal of Applied Crystallography* **2005**, 38, 912–926.
- [121] C. Koch, *Reviews on Advanced Materials Science* **2003**, 5, 91–99.
- [122] C. De Castro, B. Mitchell, *Synthesis, Functionalization and Surface Treatment of Nanoparticles*, Amer Scientific Pub, Valencia, USA, **2002**.
- [123] A. Ozkan, M. Yekeler, M. Calkaya, *International Journal of Mineral Processing* **2009**, 90, 67–73.
- [124] S. Mørup, J. . Jiang, F. Bødker, A. Horsewell, *Europhysics Letters* **2001**, 56, 441.
- [125] L. G. Austin, P. T. Lucky, *Powder Technology* **1972**, 5, 215–222.
- [126] C. Tangsathitkulchai, *International Journal of Mineral Processing* **2003**, 69, 29–47.
- [127] R. Stadler, R. Polke, J. Schwedes, F. Vock, *Chemie Ingenieur und Technik* **2004**, 62, 907–915.
- [128] F. Stenger, S. Mende, J. Schwedes, W. Peukert, *Chemical Engineering Science* **2005**, 60, 4557–4565.
- [129] A. Verma, K. Biswas, C. S. Tiwary, A. K. Mondal, K. Chattopadhyay, *Metallurgical and Materials Transactions A* **2010**, 42, 1127–1137.
- [130] E. A. C. Kuhrt, H. Schropf, L. Schultz, *Mechanical Alloying for Structural Applications*, ASM International, Materials Park, Ohio, **1993**.
- [131] L. Zhang, a. Grytsiv, M. Kerber, P. Rogl, E. Bauer, M. J. Zehetbauer, J. Wosik, G. E. Nauer, *Journal of Alloys and Compounds* **2009**, 481, 106–115.
- [132] C. Knieke, S. Romeis, W. Peukert, *AIChE Journal* **2011**, 57, 1751–1758.
- [133] D. Gavrilov, O. Vinogradov, W. Shaw, Woodhead Publishing, **1995**, p. 11.
- [134] L. Takacs, M. Pardavi-Horvath, *Journal of Applied Physics* **1994**, 75, 5864.
- [135] K. Suzuki, *Journal of chemical engineering of Japan* **1986**, 191–195.
- [136] B. S. Murty, S. Ranganathan, *International Materials Reviews* **1998**, 43, 101–141.
- [137] Leyo, *Wikimedia Commons*, lizenziert unter *GNU-Lizenz für freie Dokumentation* (Lizenztext siehe ANHANG A), online unter:

- <http://upload.wikimedia.org/wikipedia/commons/2/24/Kugelm%C3%BChle.PNG>
Zugriff am 11.12.2012.
- [138] E. Kuhn, *ASM Handbook Vol. 7 Powder Metal Technologies and Applications*, ASM International, Ohio, **1984**.
- [139] X. Jiang, M. a. Trunov, M. Schoenitz, R. N. Dave, E. L. Dreizin, *Journal of Alloys and Compounds* **2009**, 478, 246–251.
- [140] Fritsch GmbH, “Produkt-Prospekt Planetenmühle classic line,” online unter: http://www.fritsch.de/uploads/tx_downloads/d_classicline.pdf, Zugriff am 26.07.2012.
- [141] D. Basset, P. Matteazzi, F. Miani, *Materials Science and Engineering: A* **1994**, 174, 71–74.
- [142] Spex SamplePrep, “Production of Nano-Crystalline Oxidized Ceramics with High-Energy Ball Milling,” online unter: http://www.spexsampleprep.com/knowledge-base/resources/application_notes/Mixer_Mill_Mechanical_Alloying.pdf, Zugriff am 17.08.2012.
- [143] L. Lu, M. O. Lai, *Mechanical Alloying*, Springer, Berlin, Heidelberg, **1997**.
- [144] F. Su, X. S. Zhao, Y. Wang, J. Y. Lee, *Microporous and Mesoporous Materials* **2007**, 98, 323–329.
- [145] Y. Wang, F. Su, J. Lee, X. Zhao, *Chemistry of materials* **2006**, 1347–1353.
- [146] P. Paetzold, *Chemie, Eine Einführung*, Walter De Gruyter, Berlin, New York, **2009**.
- [147] L. Dyagileva, E. Tsyganova, G. Razuvaev, *Journal of Organometallic Chemistry* **1979**, 175, 63–72.
- [148] L. Dyagileva, *Russian Chemical Reviews* **1988**, 57, 316–325.
- [149] Y. Ishikawa, K. Fukuda, T. Miura, T. Yamamoto, *Japanese Journal of Applied Physics* **2010**, 49, 080214.
- [150] M. SEVILLA, A. FUERTES, *Materials Chemistry and Physics* **2009**, 113, 208–214.
- [151] V. O. Nyamori, S. D. Mhlanga, N. J. Coville, *Journal of Organometallic Chemistry* **2008**, 693, 2205–2222.
- [152] C. N. R. Rao, R. Sen, B. C. Satishkumar, A. Govindaraj, *Materials Research* **1998**, 1525–1526.
- [153] H. Hou, A. K. Schaper, F. Weller, A. Greiner, *Chemistry of Materials* **2002**, 14, 3990–3994.
- [154] R. Sen, A. Govindaraj, C. N. . Rao, *Chemical Physics Letters* **1997**, 2614, 276–280.

- [155] T. Ishihara, A. Kawahara, H. Nishiguchi, M. Yoshio, Y. Takita, *Journal of Power Sources* **2001**, 98, 129–132.
- [156] H. Kim, W. Sigmund, *Journal of crystal growth* **2005**, 276, 594–605.
- [157] Q. Kong, J. Zhang, *Polymer Degradation and Stability* **2007**, 92, 2005–2010.
- [158] P. Mahanandia, P. . Vishwakarma, K. . Nanda, V. Prasad, K. Barai, A. . Mondal, S. Sarangi, K. . Dey, S. . Subramanyam, *Solid State Communications* **2008**, 145, 143–148.
- [159] L. Fillman, S. Tang, *Thermochimica acta* **1984**, 75, 71–84.
- [160] B. Milke, Synthese Von Metallnitrid- Und Metalloxinitridnanopartikeln Für Energierrelevante Anwendungen, Universität Potsdam, **2012**.
- [161] *JCPDS, Powder Diffraction File (PDF)*, International Centre For Diffraction Data (ICDD), Swarthmore, Pennsylvania, USA, **1998**.
- [162] C. Suryanarayana, M. G. Norton, *X-Ray Diffraction A Practical Approach*, Springer, Berlin Heidelberg, **1998**.
- [163] J. Brentano, *Proc. Phys. Soc. London* **1924**, 37.
- [164] “Bruker D8 Produktbroschüre” online unter:
http://www.bruker.com/fileadmin/user_upload/8-PDF-Docs/X-rayDiffraction_ElementalAnalysis/XRD/Brochures/D8_FOCUS_DOC-B88-EXS010_low.pdf, Zugriff am 03.12.2012.
- [165] L. Spieß, G. Teichert, R. Schwarzer, H. Behnken, C. Genzel, *Moderne Röntgenbeugung*, Springer, Berlin, Heidelberg, **2009**.
- [166] B. H. Toby, *Powder Diffraction* **2012**, 21, 67–70.
- [167] E. J. Mittemeijer, U. Welzel, *Zeitschrift für Kristallographie* **2008**, 223, 552–560.
- [168] P. Scardi, M. Leoni, R. Delhez, *Journal of Applied Crystallography* **2004**, 37, 381–390.
- [169] P. Scherrer, *Göttinger Nachrichten Math. Phys* **1918**, 2, 98–100.
- [170] J. I. Langford, a. J. C. Wilson, *Journal of Applied Crystallography* **1978**, 11, 102–113.
- [171] A. Stokes, A. Wilson, *Proceedings of the Physical Society* **1944**, 56, 174–181.
- [172] G. K. Williamson, W. H. Hall, *Acta Metallurgica* **1953**, 1, 22–31.
- [173] T. Ungár, *Powder Diffraction* **2012**, 23, 125–132.
- [174] D. Balzar, *Voigt-function Model in Diffraction Line-broadening Analysis*, International Union Of Crystallography, **1999**.

- [175] D. Balzar, *Journal of Applied Crystallography* **1992**, 25, 559–570.
- [176] Langford, *Accuracy in Powder Diffraction, NBS Special Publication, No. 567*, National Bureau Of Standards, Washington DC, **1980**.
- [177] N. Barrackpore, V. Mahavidyalaya, *Bull. Mater. Sci.* **2002**, 25, 251–257.
- [178] J. Rodríguez-Carvajal, *Laboratoire Léon Brillouin (CEA-CNRS.)*
- [179] “Fullprof Suite” online unter: <http://www.ill.eu/sites/fullprof/>.
- [180] J. Rodríguez-Carvajal, T. Roisnel, *Materials Science Forum* **2004**, 443-444, 123–126.
- [181] L. Finger, *Journal of Applied Crystallography* **1998**, 8898.
- [182] D. Balzar, N. Popa, *The Rigaku Journal* **2005**, 22, 16–25.
- [183] C. V. Raman, K. S. Krishna, *Nature* **1928**, 121, 387.
- [184] Dietrich Haarer, H. W. Spiess, *Spektroskopie Amorpher Und Kristalliner Festkörper*, Steinkopff Verlag, Wiesbaden, **1995**.
- [185] R. J. Milewski, Y. Kumagai, K. Fujita, D. M. Standley, N. I. Smith, *Immunome research* **2010**, 6, 11.
- [186] “Das Raman Spektrum” online unter:
http://www.chemgapedia.de/vsengine/media/vsc/de/ch/3/anc/ir_spek/schwspek/methoden/raman_spek/ralinien_m29bi1100.gif, Zugriff am 01.05.2013.
- [187] M. S. Dresselhaus, A. Jorio, M. Hofmann, G. Dresselhaus, R. Saito, *Nano Letters* **2010**, 10, 751–8.
- [188] A. Sadezky, H. Muckenhuber, H. Grothe, R. Niessner, U. Pöschl, *Carbon* **2005**, 43, 1731–1742.
- [189] J. Schwan, S. Ulrich, V. Batori, H. Ehrhardt, S. R. P. Silva, *Journal of Applied Physics* **1996**, 80, 440.
- [190] J.-M. Vallerot, X. Bourrat, A. Mouchon, G. Chollon, *Carbon* **2006**, 44, 1833–1844.
- [191] E. F. Antunes, a. O. Lobo, E. J. Corat, V. J. Trava-Airoldi, a. a. Martin, C. Veríssimo, V. Travaairoldi, C. Verissimo, *Carbon* **2006**, 44, 2202–2211.
- [192] C. Thomsen, S. Reich, *Physical Review Letters* **2000**, 85, 5214–7.
- [193] A. C. Ferrari, J. Robertson, *Physical Review B* **2000**, 61, 14095–14107.
- [194] M. a Pimenta, G. Dresselhaus, M. S. Dresselhaus, L. G. Cançado, a Jorio, R. Saito, *Physical chemistry chemical physics : PCCP* **2007**, 9, 1276–91.

- [195] M. S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, R. Saito, a. Jorio, *Physics Reports* **2005**, 409, 47–99.
- [196] F. Tuinstra, *The Journal of Chemical Physics* **1970**, 53, 1126.
- [197] K. Nakamura, M. Fujitsuka, *Physical Review B* **1990**, 41, 17–20.
- [198] B. Romeis, P. Böck, Spektrum Akademischer Verlag, Heidelberg, **2010**, p. 143.
- [199] J. Thomas, "*Transmissionselektronenmikroskopie, Eine Einführung Für Das Praktikum*", Leibniz-Institut für Festkörperforschung Dresden, **2008**.
- [200] N. C. Popa, D. Balzar, *Journal of Applied Crystallography* **2002**, 35, 338–346.
- [201] L. Fahrmeir, I. Pigeot, R. Künstler, G. Tutz, *Statistik: Der Weg Zur Datenanalyse*, Springer, Berlin, Heidelberg, **2007**.
- [202] R. Pierotti, J. Rouquerol, *Pure Appl Chem* **1985**, 57, 603–619.
- [203] I. Langmuir, *Journal of the Franklin Institute* **1917**, 38, 2221–2295.
- [204] S. Brunauer, P.H. Emmett, E. Teller, *Journal of the American Chemical Society* **1936**, 407, 309–319.
- [205] S. Lowell, J. E. Shields, M. A. Thomas, M. Thommes, *Characterization of Porous Solids and Powders: Surface Area, Pore Size and Density*, Kluwer Academic Publishers, **2004**.
- [206] Micromeritics, "ASAP 2020 Product Brochure" online unter: http://www.micromeritics.com/Repository/Files/ASAP_2020_Brochure_3.pdf, Zugriff am 27.11.2012.
- [207] E. Barrett, L. Joyner, P. Halenda, *Journal of the American Chemical Society* **1951**, 73, 373–380.
- [208] C. Lastoskie, N. Quirke, K. Gubbins, *Studies in Surface Science and Catalysis* **1997**, 104, 745–775.
- [209] P. Webb, C. Orr, *Analytical Methods in Fine Particle Technology*, Micromeritics Instrument Corporation, Norcross, **1997**.
- [210] G. Thiele, M. Poston, R. Brown, in *234th ACS National Meeting*, Boston, USA, **2007**.
- [211] Elementar Analysensysteme GmbH, *Produktprospekt "Vario Micro Cube"*, Hanau, **2012**.
- [212] E. Kerner, *Proceedings of the Physical Society. Section B* **1956**, 69, 802–807.
- [213] P. Chen, D. Chung, *Journal of Electronic Materials* **1995**, 24, 47–51.
- [214] G. Ceder, A. Van Der Ven, *Electrochimica acta* **1999**, 45, 131–150.

- [215] J. Heinze, *Angewandte Chemie* **1984**, 96, 823–916.
- [216] W. D. Scott, J. A. Pask, *Journal of the American Ceramic Society* **1963**, 46, 284–293.
- [217] J. Langford, R. Delhez, T. De Keijser, *Australian Journal of Physics* **1988**, 41, 171–183.
- [218] O. Masson, V. Rieux, R. Guinebretiere, A. Dauger, *Nanostructured materials* **1996**, 7, 725–731.
- [219] P. W. Tasker, *Journal of Physics C: Solid State Physics* **1979**, 12, 4977–4984.
- [220] P. W. Stephens, *Journal of Applied Crystallography* **1999**, 32, 281–289.
- [221] C. Knieke, "*Fracture at the Nanoscale and the Limit of Grinding*", Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg, **2012**.
- [222] D. R. Lide, W. M. M. Haynes, G. Baysinger, L. I. Berger, H. V. Kehiaian, D. L. Roth, D. Zwillinger, M. Frenkel, and R. N. Goldberg, *CRC Handbook of Chemistry and Physics 90th Edition Internet Version 2010*. Boca Raton, FL., CRC Press/ Taylor and Francis, 2010.
- [223] C. Varinot, S. Hiltgun, M. Pons, J. Dodds, *Chemical engineering science* **1997**, 52.
- [224] D. H. Buckley, *NASA Technical Note D-4716* **1964**.
- [225] J. . Gilman, *Acta Metallurgica* **1959**, 7, 608–613.
- [226] M. Reza Vaezi, S. H. M. S. Ghassemi, A. Shokuhfar, *Journal of Theoretical and Applied Physics* **2012**, 6, 29.
- [227] C. Forwood, B. Lawn, *Philosophical Magazine* **1966**, 13, 595–602.
- [228] M. Bervas, F. Badway, L. C. Klein, G. G. Amatucci, *Electrochemical and Solid-State Letters* **2005**, 8, A179.
- [229] W. Wu, X. Wang, X. Wang, S. Yang, X. Liu, Q. Chen, *Materials Letters* **2009**, 63, 1788–1790.
- [230] S. S. Kabalkina, L. F. Vereshchagin, L. M. Lityagina, *Soviet Physics JETP* **1969**, 29, 803–806.
- [231] J. C. Jamieson, A. Y. Wu, *Journal of Applied Physics* **1977**, 48, 4573.
- [232] N. Yamakawa, M. Jiang, C. Grey, *Chemistry of Materials* **2009**, 21, 3162–3176.
- [233] M. Wagemaker, F. M. Mulder, A. Van der Ven, *Advanced Materials* **2009**, 21, 2703–2709.
- [234] A. Van der Ven, M. Wagemaker, *Electrochemistry Communications* **2009**, 11, 881–884.

- [235] M. Fichtner, *Physical chemistry chemical physics* **2011**, 13, 21186–95.
- [236] R. E. Doe, K. a. Persson, G. Hautier, G. Ceder, *Electrochemical and Solid-State Letters* **2009**, 12, A125.
- [237] F. Wang, H.-C. Yu, M.-H. Chen, L. Wu, N. Pereira, K. Thornton, A. Van der Ven, Y. Zhu, G. G. Amatucci, J. Graetz, *Nature Communications* **2012**, 3, 1201.
- [238] K. Tasaki, A. Goldberg, J.-J. Lian, M. Walker, A. Timmons, S. J. Harris, *Journal of The Electrochemical Society* **2009**, 156, A1019.
- [239] D. Aurbach, a Zaban, Y. Eineli, I. Weissman, O. Chusid, B. Markovsky, M. Levi, E. Levi, a Schechter, E. Granot, *Journal of Power Sources* **1997**, 68, 91–98.
- [240] S.-H. Kang, D. P. Abraham, a. Xiao, B. L. Lucht, *Journal of Power Sources* **2008**, 175, 526–532.
- [241] D. Aurbach, M. D. Levi, E. Levi, *Solid State Ionics* **2008**, 179, 742 – 751.
- [242] W. K. Behl, J. a. Read, *ECS Transactions* **2012**, 41, 97–106.
- [243] I. Plitz, F. Badway, J. Al-Sharab, A. DuPasquier, F. Cosandey, G. G. Amatucci, *Journal of The Electrochemical Society* **2005**, 152, A307.
- [244] S.-W. Kim, K.-W. Nam, D.-H. Seo, J. Hong, H. Kim, H. Gwon, K. Kang, *Nano Today* **2012**, 7, 168–173.
- [245] W. C. West, J. F. Whitacre, N. Leifer, S. Greenbaum, M. Smart, R. Bugga, M. Blanco, S. R. Narayanan, *Journal of The Electrochemical Society* **2007**, 154, A929.
- [246] G. G. Amatucci, F. Badway, A. Du Pasquier, T. Zheng, *Journal of The Electrochemical Society* **2001**, 148, A930.
- [247] J. a. Seel, J. R. Dahn, *Journal of The Electrochemical Society* **2000**, 147, 892.
- [248] S. Ram, *Materials Science and Engineering: A* **2001**, 304-306, 923–927.
- [249] O. Kitakami, H. Sato, Y. Shimada, F. Sato, *Physical review B* **1997**, 56, 849–854.
- [250] J. Vallerot, G. Chollon, *Proceed Carbon'04, CD-Rom* **2004**.
- [251] N. McEvoy, N. Peltekis, S. Kumar, E. Rezvani, H. Nolan, G. P. Keeley, W. J. Blau, G. S. Duesberg, *Carbon* **2012**, 50, 1216–1226.
- [252] H. Watanabe, K. Takahashi, M. Iwaki, *Nuclear Instruments and Methods in Physics research Section B* **1993**, 81, 1489–1493.
- [253] X. Bourrat, F. Langlais, G. Chollon, G. L. Vignoles, *Journal of the Brazilian Chemical Society* **2006**, 17, 1090–1095.

- [254] N. Soin, S. S. Roy, S. C. Ray, J. a. McLaughlin, *Journal of Raman Spectroscopy* **2010**, *41*, 1227–1233.
- [255] S. Costa, *Materials Science-Poland* **2008**, *26*.
- [256] M. Sevilla, A. B. Fuertes, *Carbon* **2006**, *44*, 468–474.
- [257] S. Chaisitsak, J. Nukeaw, a. Tuantranont, *Diamond and Related Materials* **2007**, *16*, 1958–1966.
- [258] M. J. Aragón, B. León, C. P. Vicente, J. L. Tirado, *Chemistry of Materials* **2009**, *21*, 1834–1840.
- [259] W.-J. Yu, P.-X. Hou, F. Li, C. Liu, *Journal of Materials Chemistry* **2012**, *22*, 13756–13763.
- [260] P. Poizot, S. Laruelle, S. Grugeon, L. Dupont, J.-M. Tarascon, *Journal of Power Sources* **2001**, *98*, 235–239.
- [261] J. Jones, M. Anouti, M. Caillon-Caravanier, P. Willmann, D. Lemordant, *Fluid Phase Equilibria* **2009**, *285*, 62–68.
- [262] C. Jiang, C. Ye, B. Hong, *Materials transactions* **2005**, *46*, 2125–2128.

Anhang

Herleitung des BET-Partikeldurchmessers (Gl. 43)

Die BET-Oberfläche der Probe A_{BET} ist die auf die Probenmasse m bezogene Oberfläche A der Probe:

$$A_{BET} = \frac{A}{m} \quad (48)$$

Bei Annahme monodispers verteilter Partikelgrößen ist die Probenoberfläche A durch die Oberfläche der Einzelpartikel $A_{Partikel}$ und der Partikelanzahl n gegeben:

$$A = n \cdot A_{Partikel} \quad (49)$$

Die Probenmasse lässt sich mittels der Dichte ρ des Materials, der Partikelanzahl n und dem Volumen der einzelnen Partikel $V_{Partikel}$ ausdrücken:

$$m = \rho \cdot n \cdot V_{Partikel} \quad (50)$$

Setzt man Gl. (49) und Gl. (50) in Gl. (48) ein erhält man für sphärische Partikel:

$$A_{BET} = \frac{n \cdot A_{Partikel}}{\rho \cdot n \cdot V_{Partikel}} = \frac{n \cdot 4 \cdot \pi \cdot r^2}{\rho \cdot n \cdot \frac{4}{3} \cdot \pi \cdot r^3} = \frac{3}{\rho \cdot r} = \frac{6}{\rho \cdot d_{BET}} \quad (51)$$

Für kubische Partikel erhält man analog dazu:

$$A_{BET} = \frac{n \cdot A_{Partikel}}{\rho \cdot n \cdot V_{Partikel}} = \frac{n \cdot 6 \cdot d_{BET}^2}{\rho \cdot n \cdot d_{BET}^3} = \frac{6}{\rho \cdot d_{BET}} \quad (52)$$

Daraus folgt für sphärische und für kubische Partikelform:

$$d_{BET} = \frac{6}{A_{BET} \cdot \rho} \quad (43)$$

Ergänzende Daten

Temperaturbehandlung von kugelmahlenem LiF

Da der Pyrolyseprozess in dem das LiF verwendet wird bei 500 °C bis 900 °C durchgeführt wird, wurde untersucht, wie sich die Morphologie des kugelmahlenen LiF bei erhöhten Temperaturen ändert. Dazu wurde LiF-20/10-40 (vgl. Abschnitt 5.1.1.3) unter Argonatmosphäre, bei Temperaturen zwischen 200-800 °C, für jeweils 2 h getempert und das Material anschließend mittels XRD und REM charakterisiert. Abbildung 98 zeigt die mittels WPPF-Methode aus den Röntgendiffraktogrammen berechnete Kristallitgröße und Mikrodehnungen der Probe vor und nach dem Tempern:

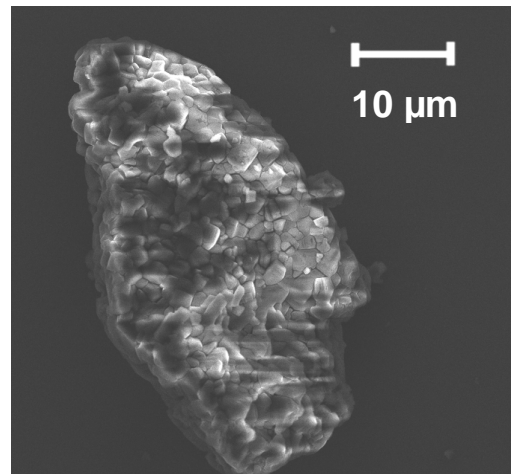
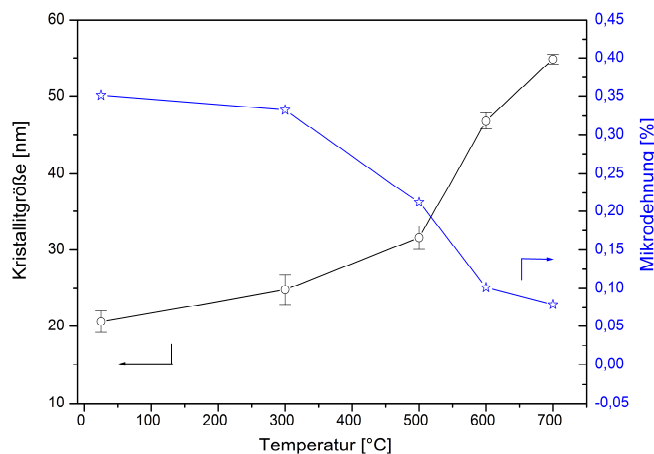


Abbildung 98: Kristallitgröße sowie Mikrospannungen berechnet mittels WPPF von LiF-20/10-40 vor und nach Tempern bei 200-700 °C (links), sowie REM-Aufnahme eines LiF-Agglomerats nach 2 h Tempern bei 700 °C (rechts).

Ab einer Temperatur von 300 °C wird eine Reduktion von Mikrodehnungen von 0,35 % vor dem Tempern, bis auf 0,08 % bei 700 °C beobachtet. Diese Beobachtung kann durch thermisch aktivierte Erholungsprozesse von Defekten in der Kristallstruktur erklärt werden [262]. Die Kristallitgröße steigt ebenfalls bei Erhöhung der Temperatur zunächst leicht, und mit steigender Temperatur, stärker an. Nach dem Tempern bei 700 °C beträgt die Kristallitgröße 55 nm und damit mehr als das doppelte der Größe vor der Wärmebehandlung (20 nm). Die elektronenmikroskopische Aufnahme der Probe, welche bei 700 °C getempert wurde (Abbildung 98), zeigt ein LiF-Agglomerat mit mehreren 10 μm Abmessung, welches aus stark versinterten Partikeln in Mikrometergröße besteht. Diese Untersuchungen zeigen, dass mit steigender Temperatur, Erholungs- und Wachstumsprozesse zu einem verstärkten Kristallitbeziehungsweise Partikelwachstum des kugelmahlenen LiF führen.

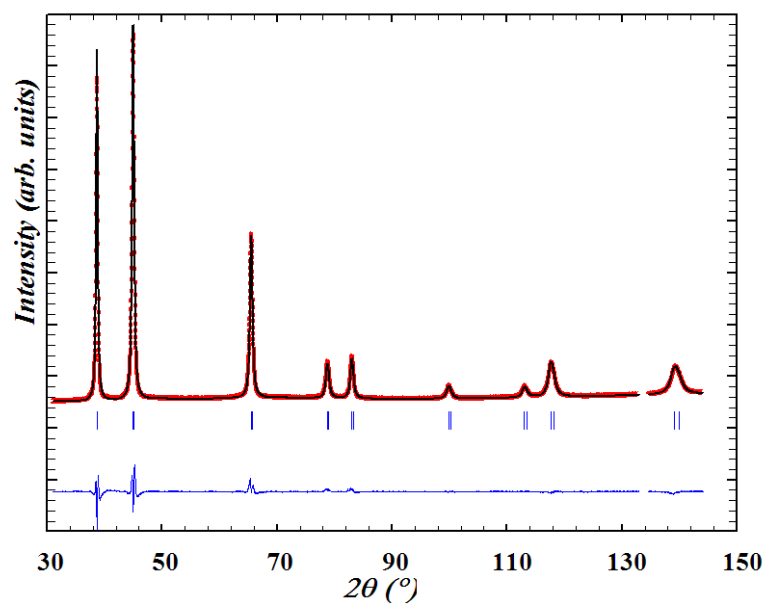
Weitere ergänzende Daten

Abbildung 99: WPPF von LiF-S-5h unter Annahme isotroper Kristallitgeometrie und anisotropen Mikrodehnungen (rot: Messdaten, schwarz: Fit, blau: Differenz, $\chi^2=8,75$).

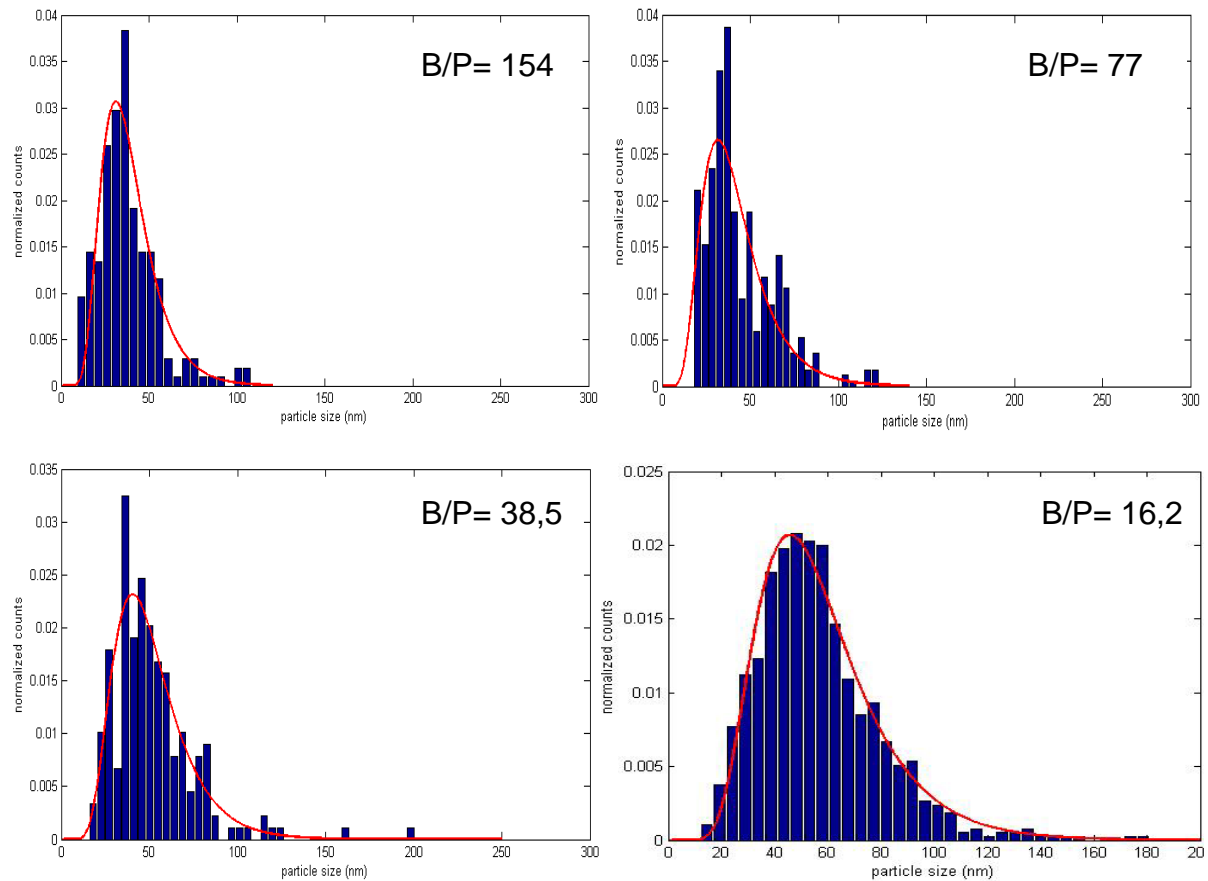


Abbildung 100: Aus REM-Aufnahmen bestimmte Partikelgrößenverteilung von mit unterschiedlichem B/P-Verhältnis kugelmahlenen LiF.

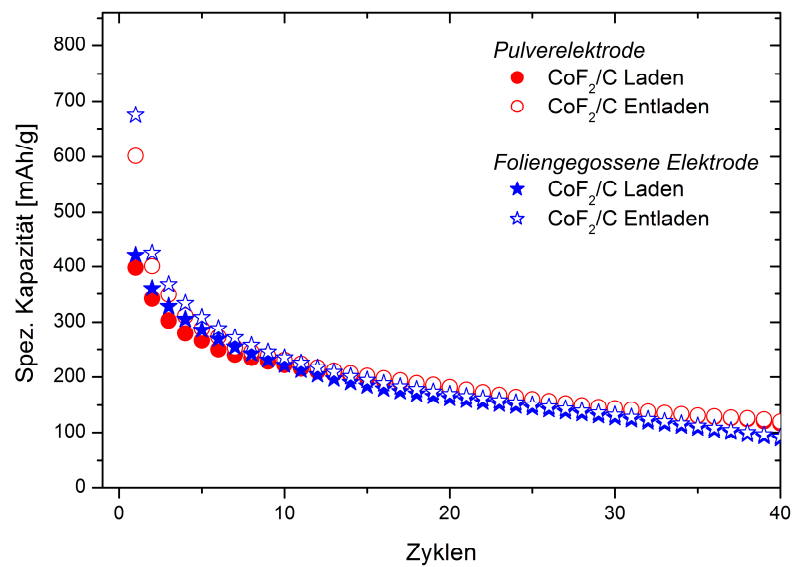


Abbildung 101: Spezifische Kapazität in Abhängigkeit von der Zyklenzahl einer foliengegossenen und einer Pulver-CoF₂/C Nanokomposit-Elektrode (Rate C/20, Spannungsbereich 1-4,6 V).

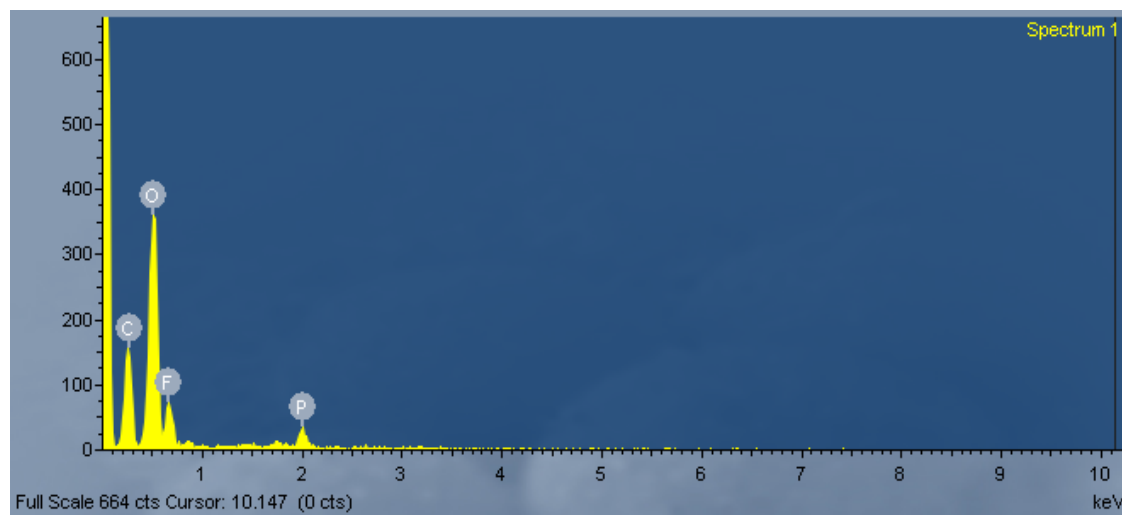


Abbildung 102: EDX Spektrum einer Li-Anode, welche 50 Zyklen in einem Spannungsbereich von 1-4,6 V bei einer Rate von C/20 gegenüber einer NiF_2/C Kathode zyklisiert wurde.

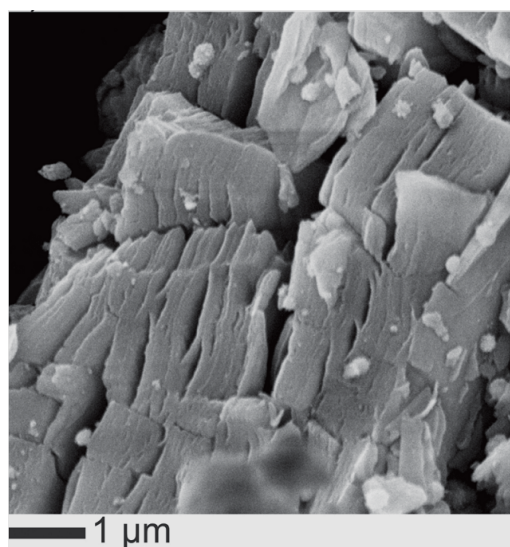


Abbildung 103: REM-Aufnahme von $\text{CF}_{1,1}$ mit graphitischer Schichtstruktur.

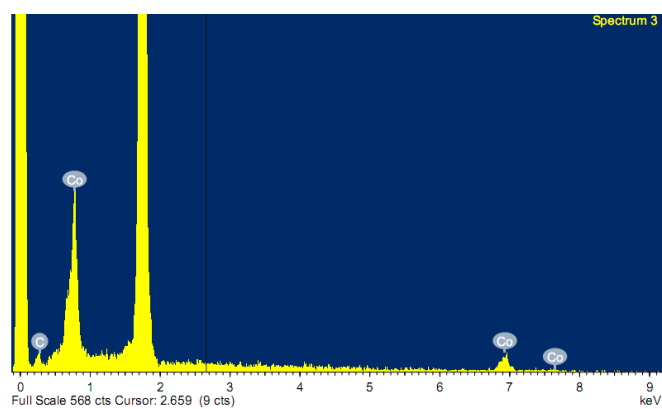
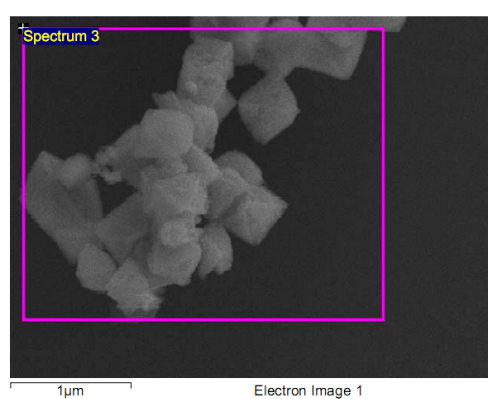


Abbildung 104: REM-Aufnahme von Co-Kristallen im $\text{CoF}_2/\text{C-RI}$ Nanokomposit (links) und EDX Analyse des Bereichs (rechts).

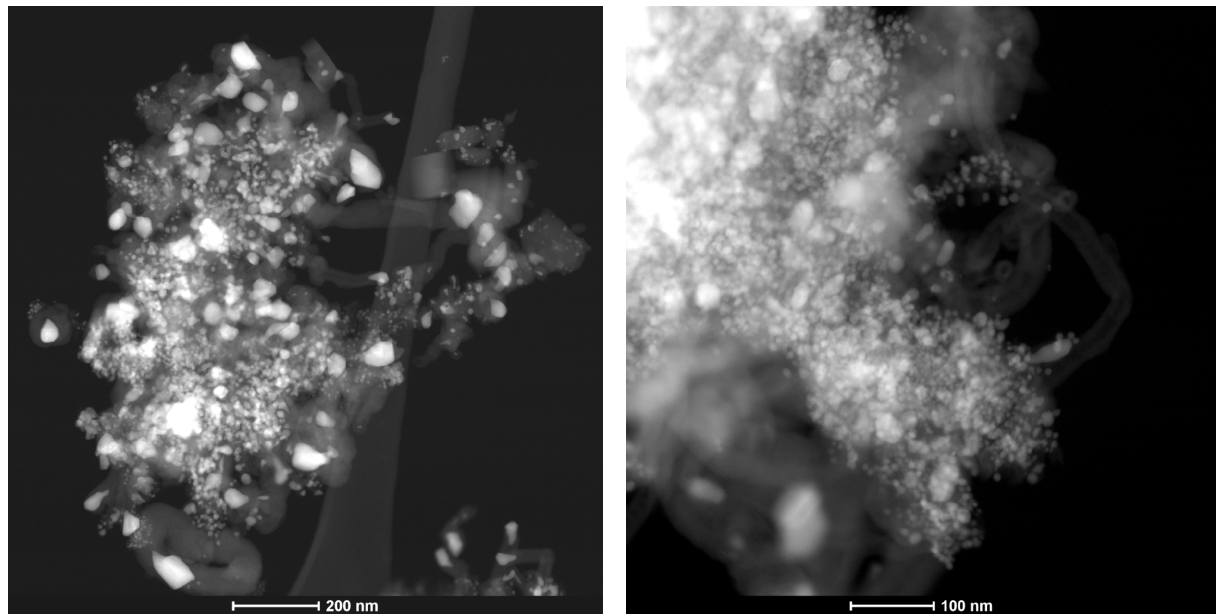


Abbildung 105: HAADF-STEM Aufnahmen von Co/LiF/C-500 (links) sowie von Co/LiF/C-800 (rechts) auf denen Agglomerate aus Co- und LiF-Nanopartikeln sowie CNTs zu erkennen sind.

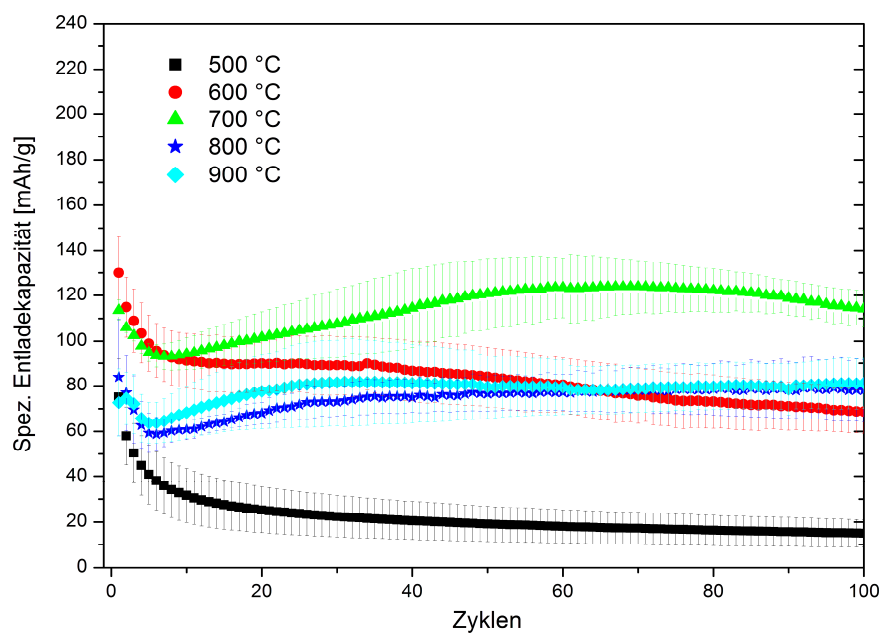


Abbildung 106: Entladekapazität von Co/LiF/C Nanokompositen in Abhängigkeit von der Pyrolysetemperatur (C-Rate C/20, Spannungsbereich 1-4,6 V, Mittelwerte von 5 Testzellen, die Fehlerbalken geben die Standardabweichungen der Messwerte dar).

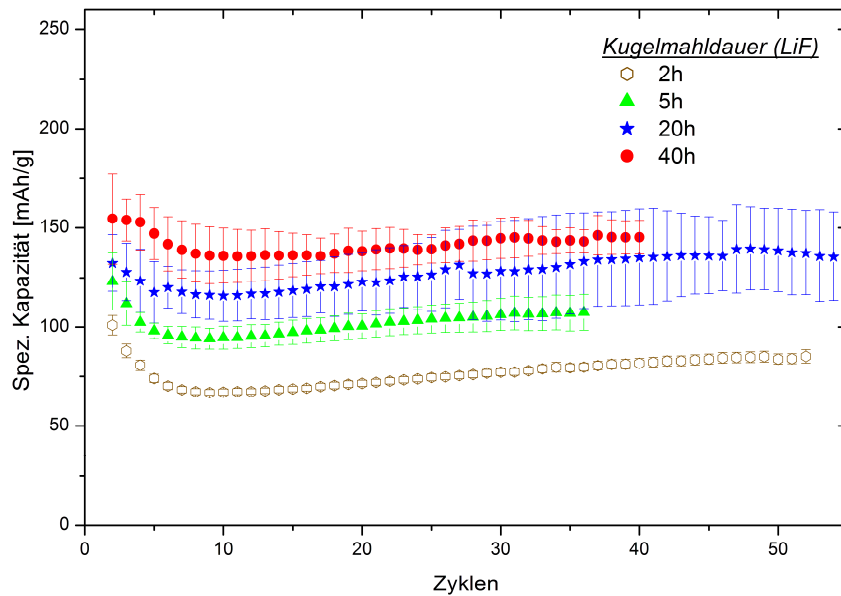


Abbildung 107: Kapazität in Abhängigkeit von der Zyklenzahl von Co/LiF/C Nanokompositen, die mit unterschiedlich lange vermahlenem LiF synthetisiert wurden (C-Rate C/20, Spannungsbereich 1-4,6 V; Mittelwerte von 4 Testzellen, die Fehlerbalken geben die Standardabweichungen der Messwerte dar).

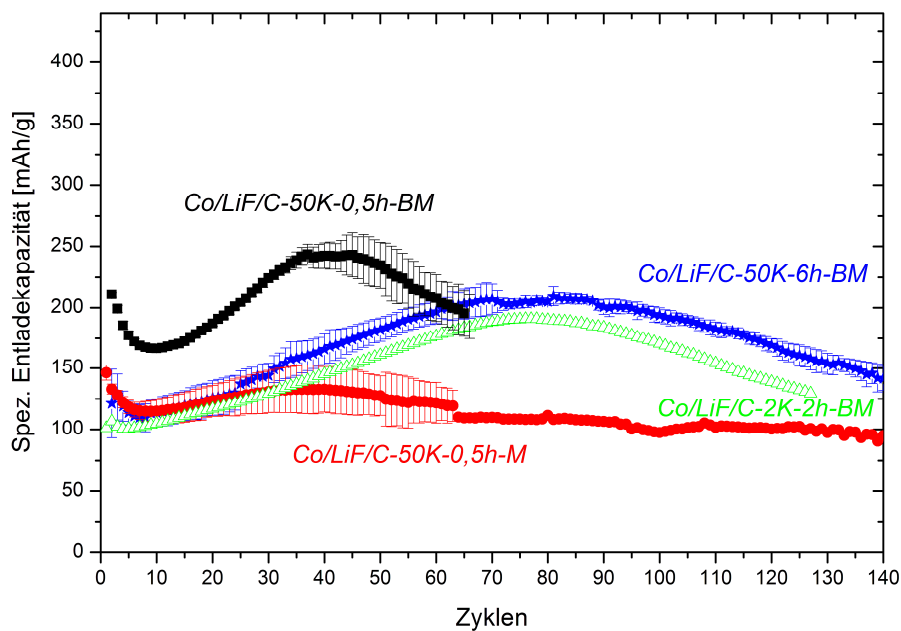


Abbildung 108: Spezifische Kapazität in der Abhängigkeit von der Zyklenzahl des Co/LiF/C-50K-0,5h-BM, Co/LiF/C-50K-0,5h-M, Co/LiF/C-2K-2h-BM sowie des Co/LiF/C-6h-BM Nanokomposits (C-Rate C/20, Spannungsbereich 1-4,6 V, Mittelwerte von 3-5 Testzellen, die Fehlerbalken geben die Standardabweichung der Messwerte dar).

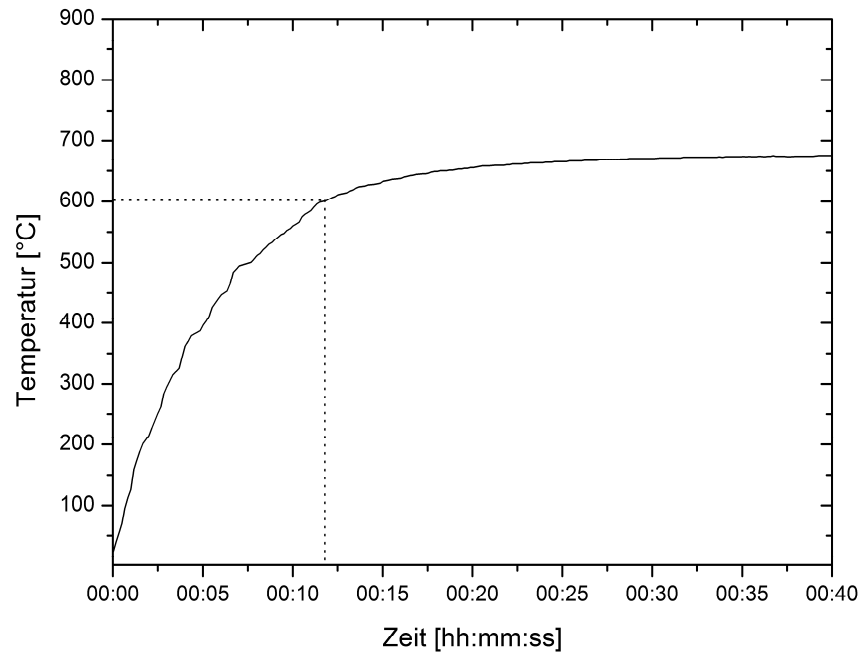


Abbildung 109: Änderung der Temperatur im Reaktor, wenn dieser in einem auf 700 °C vorgeheizten Ofen erhitzt wird (Prozessführung die bei der Synthese von Co/LiF/C-50K-r-t-V (S. 124 ff.) verwendet wurde).

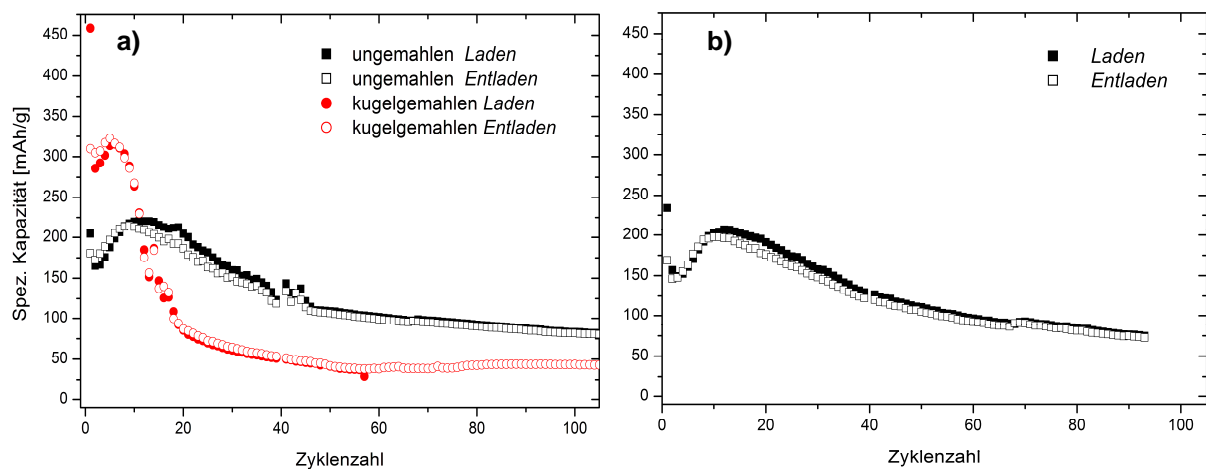


Abbildung 110: a) Spezifische Kapazität in Abhängigkeit von der Zyklenzahl eines Co/LiF/C Nanokomposits (Pyrolysezeit 2 h, Pyrolysetemperatur 700 °C) sowie des Co/LiF/C Nanokomposits nach 20 min Kugelmahlen (WC Kugeln, B/P= 154, 300 U/min) im Spannungsbereich 1-4,8 V bei einer Rate von C/20. b) Spezifische Kapazität in Abhängigkeit von der Zyklenzahl eines Co/LiF/C Nanokomposits (Pyrolysezeit 2 h, Pyrolysetemperatur 700 °C, Heizrate 5 K/min, bei dem LiF mit Si₃N₄ Kugeln 50 h gemahlen wurde) im Spannungsbereich 1-4,8 V bei einer Rate von C/20.

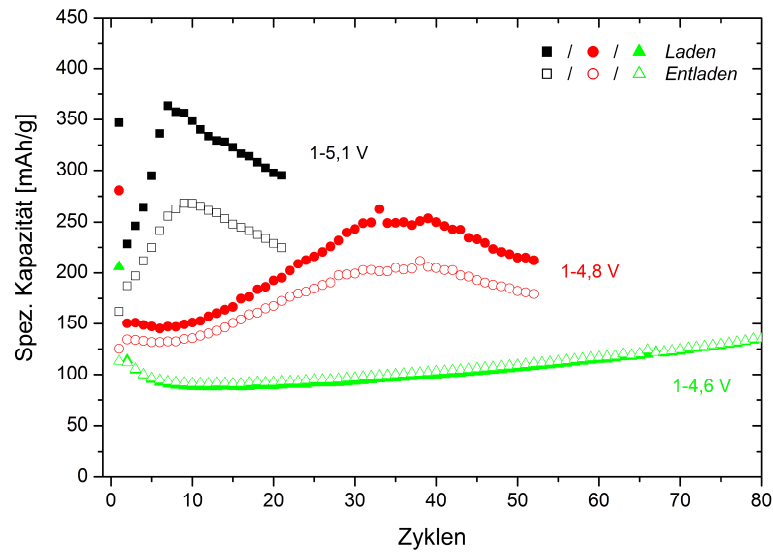


Abbildung 111: Spezifische Kapazität in Abhängigkeit von der Zyklenzahl eines Co/LiF/C Nanokomposits, welches in unterschiedlichen Spannungsbereichen bei einer Rate von C/20 zyklisiert wurde.

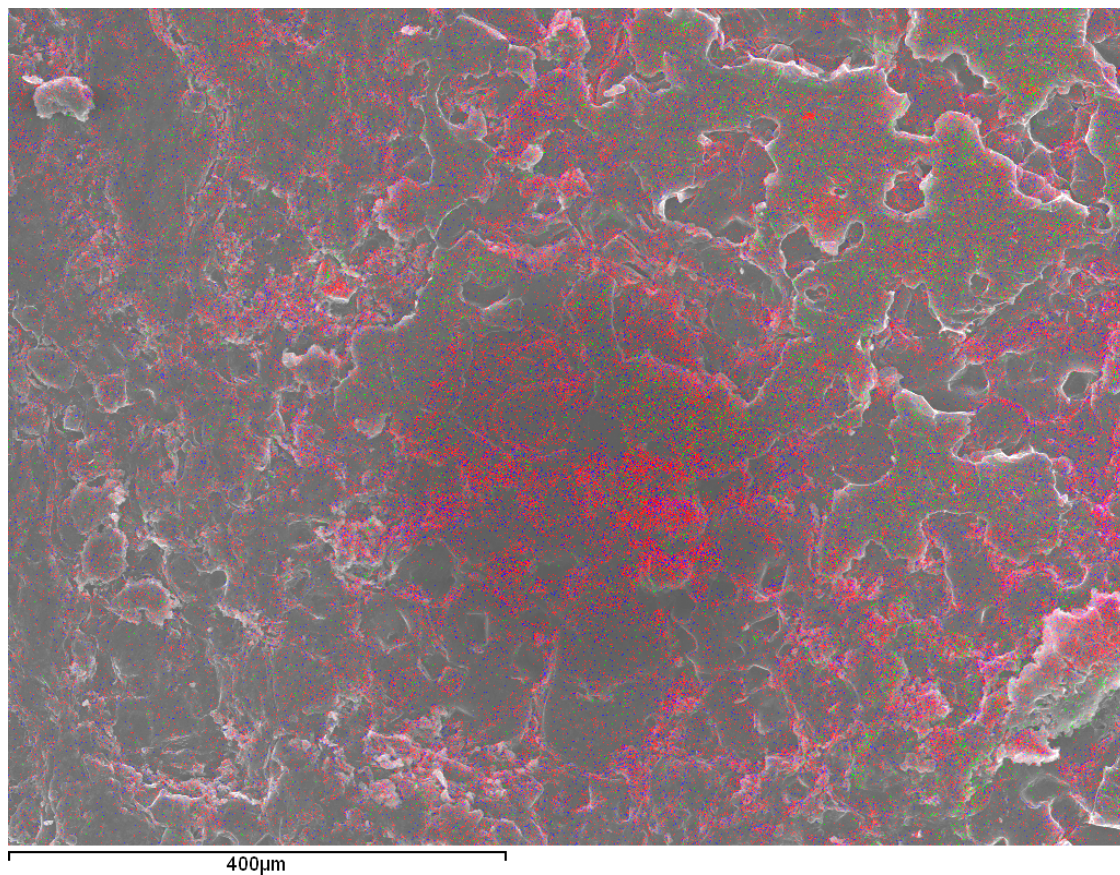


Abbildung 112: EDX Mapping einer Li-Anode, welche 50 Zyklen in einem Spannungsbereich von 1-4,6 V, bei einer Rate von C/20, gegenüber einer Co/LiF/C Kathode, zyklisiert wurde (rot: O, grün: Co, blau: C; P und F wurden detektiert, sind jedoch aus Gründen der Übersichtlichkeit hier nicht gezeigt).

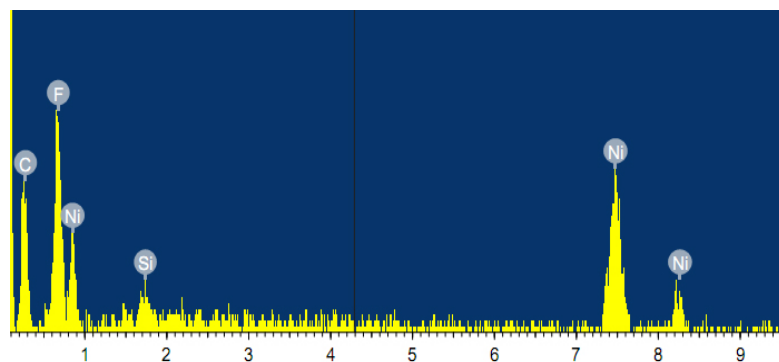


Abbildung 113: EDX Spektrum von Ni/LiF/C-700. Das Si-Signal stammt vom Probenträger.

Eigene Publikationen

C. Wall, R. Prakash, C. Kübel, H. Hahn, M. Fichtner, *Synthesis of [Co/LiF/C] nanocomposite and its application as cathode in lithium-ion batteries*, Journal of Alloys and Compounds 530 (2012) 121-126.

R. Prakash, C. Wall, A.K. Mishra, C. Kübel, M. Ghafari, H. Hahn, M. Fichtner, *Modified synthesis of [Fe/LiF/C] nanocomposite, and its application as conversion cathode material in lithium batteries*, Journal of Power Sources 196 (2011) 5936-5944.

M.A. Reddy, B. Breitung, V.S.K. Chakravadhanula, C. Wall, M. Engel, C. Kübel, A.K. Powell, H. Hahn, M. Fichtner, *CF_x Derived Carbon-FeF₂ Nanocomposites for Reversible Lithium Storage*, Advanced Energy Materials (2012).

B. Milke, C. Wall, S. Metzke, G. Clavel M. Fichtner, C. Giordano, *A simple synthesis of MnN_{0.43}@C core-shell nanoparticles for battery applications*, eingereicht bei Nanoscale.

C. Wall, B. Milke, C. Giordano, H. Hahn, M. Fichtner, *MnN_{0.43}-MnO-C Nanocomposite as Stable Conversion Material for Battery Applications*, in Vorbereitung.

C. Wall, M. Knapp, A. Pohl, H. Hahn, M. Fichtner, *Nanomilling of lithium fluoride in a planetary ball-mill*, in Vorbereitung.

Danksagung

An dieser Stelle möchte ich mich bei allen bedanken die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben. Namentlich bedanken will ich mich bei:

Prof. Dr. Horst Hahn, der es ermöglicht hat, diese Arbeit zu erstellen.

Prof. Dr. Maximilian Fichtner danke ich für die interessante Aufgabenstellung, die Betreuung der Arbeit sowie für den Freiraum, eigene Ideen entwickeln zu können.

Bettina Milke für die Synthese der MnX-Nanokomposite sowie Dr. Cristina Giordano für die TEM-Charakterisierung dieser Materialien.

Dr. Michael Knapp sowie Dr. Alexander Pohl für die Hilfestellung bei der Auswertung von Röntgendiffraktogrammen sowie den Rietveld-Verfeinerungen.

Dr. Christian Kübel für die Durchführung der TEM-Analysen der Kathodenmaterialien.

Dr. Arne Roth, der mich in die Kunst der Physisorptionsmessungen eingeführt hat.

Dr. Sergei Lebedkin, Dr. Matti Oron-Carl sowie Dr. Melanie Schröder, welche mir bei der Durchführung sowie Auswertung der Raman-Messungen geholfen haben.

Dr. Sebastian Becker, Dr. Markus Schön, Dr. Nina Schweickert, Dr. Holger Hain sowie Christopher Scherr danke ich für den regen Erfahrungsaustausch, nicht nur über Themen welche die Promotion betrafen.

Eva Röhm sowie Rieke Neumann danke ich für die Elementaranalyse und Hilfestellung im Chemie-Labor.

Allen Mitgliedern der Gruppe Energiespeicherung am Institut für Nanotechnologie/KIT gilt mein Dank für die stetige Hilfsbereitschaft sowie die angenehme und offene Arbeitsatmosphäre. Insbesondere danke ich Dr. Raju Prakash, Dr. Anji Reddy, Ben Breitung sowie Dr. Shuhua Ren für die Ideen, Hilfestellungen und Diskussionen über Batterien, Konversionsmaterialien sowie Gott und die Welt.

Andreas Sponda, Michael Schlenker und Andreas Leiser von der TID danke ich für die Hilfe bei der Zweckentfremdung von Swagelok®-Bauteilen sowie der Lösung einer Vielzahl anderer Probleme mechanischer und konstruktiver Art.

Dem Bundesministerium für Bildung und Forschung danke ich für die Finanzierung dieser Arbeit im Rahmen des Projekts LIB 2015.

„Last but not least“ will ich mich ganz besonders bei meiner Familie, bei meinen Freunden und bei meiner Frau für die seelische und moralische Unterstützung sowie das Verständnis bedanken, welche sie mir während meiner Promotionszeit entgegengebracht haben.

Eidesstattliche Erklärung

Hiermit erkläre ich an Eides statt, dass ich die vorliegende Dissertation selbständig und nur mit den angegebenen Hilfsmitteln angefertigt habe. Von mir wurde noch kein Promotionsversuch unternommen.

Karlsruhe, den

Clemens Wall

Lebenslauf

Persönliche Daten

Name: Clemens Wall
Anschrift: Lerchenstr. 12
76185 Karlsruhe
Geburtsdatum und Ort: 18.08.1980 Heidelberg

Schulische Ausbildung

1987-1991 Dalberg-Grundschule Ladenburg
1991-2000 Carl-Benz-Gymnasium Ladenburg

Zivildienst

09/2000- 07/2001 Kinderheim St. Joseph in Schriesheim/Altenbach

Studium

09/2001- 01/2008 Universität Karlsruhe (TH)
Studiengang: Maschinenbau
Vertiefungsrichtung: Energie und Umwelttechnik
04- 10/2005 Studienarbeit am Lichttechnischen Institut Karlsruhe
Thema: „*Effizienzsteigerung von Polymersolarzellen*“
05/2007- 01/2008 Diplomarbeit am Forschungszentrum Karlsruhe
Thema: „*Konzeption einer thermischen Kopplung einer Hochtemperatur-PEM Brennstoffzelle mit nanostrukturiertem Wasserstoffspeichermaterial*“
04/2009 Beginn der Arbeiten zur Dissertation